Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Stanford University Libraries
3 6105 027 610 802

Digitized by Google

STANFORD·VNIVERSITY·LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Mitteilungen
aus dem
Materialprüfungsamt
und dem
Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung
zu Berlin-Dahlem

Sonderheft Nr. I

Das Verhalten von Eisen, Rotguß und Messing gegenüber den in Kaliabwässern enthaltenen Salzen und Salzgemischen bei gewöhnlicher Temperatur und bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drücken

Untersuchungen auf Veranlassung des Reichsgesundheitsamtes ausgeführt

Von

Professor Dr.-Ing. e. h. **O. Bauer**
Materialprüfungsamt

unter Mitwirkung von

Dr. **O. Vogel**
Materialprüfungsamt

und

Dr. **K. Zepf**
Ammoniakwerk Merseburg

Mit 47 Abbildungen

Berlin
Verlag von Julius Springer
1925

Digitized by Google

96.

372014

Digitized by Google

Inhaltsangabe.

Seite

A. Veranlassung zu den Versuchen 1
B. Die verwendeten Metalle, Wässer und Salzlösungen 2
C. Durchführung der Versuche 3
I. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur 3
a) Angriffsversuche in ruhenden Flüssigkeiten 3
a_1) Reine Salzlösungen (Flüssigkeit in Ruhe) 4
1. Messing und Rotguß 4
2. Eisen 4
a_2) Salzgemische (Flüssigkeit in Ruhe) 6
1. Messing und Rotguß 6
2. Eisen 6
b) Angriffsversuche in bewegten Flüssigkeiten 8
b_1) Reine Salzlösungen (Flüssigkeit bewegt) 9
1. Messing und Rotguß 9
2. Eisen 9
b_2) Salzgemische (Flüssigkeit bewegt) 10
1. Messing und Rotguß 10
2. Eisen 11
D. Zusammenfassung der Ergebnisse der Angriffsversuche bei gewöhnlicher Temperatur 12
II. Versuche bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drücken 15
1. Die Versuchskesselanlage 15
2. Die zu den Versuchen verwendeten Metalle und Salzlösungen 17
3. Versuchsanordnung 17
4. Kontrolle der Versuche 18
5. Durchführung der Versuche 18
E. Ergebnisse der Angriffsversuche im Dampfkessel 18
a) Vergleichsversuche mit destilliertem Wasser in Kessel I 18
b) Angriffsversuche in Kessel II mit reinen Salzlösungen 19
1. Magnesiumchloridlösungen im Dampfkessel 19
2. Natriumchloridlösungen im Dampfkessel 20
3. Magnesiumsulfatlösungen im Dampfkessel 20
4. Natriumsulfatlösungen im Dampfkessel 21
5. Calciumchloridlösungen im Dampfkessel 21
c) Angriffsversuche in Kessel II mit Salzgemischen und mit natürlichen Wässern 22
1. Kaliendlauge im Dampfkessel 22
2. Salzgemische im Dampfkessel 23
α) Natriumchlorid + Natriumsulfat 23
β) Natriumchlorid + Magnesiumchlorid 23
γ) Natriumchlorid + Magnesiumsulfat 23
δ) Natriumsulfat + Magnesiumchlorid 23
ε) Natriumsulfat + Magnesiumsulfat 24
ζ) Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat 24
η) Natürliche Wässer im Dampfkessel 24
F. Ursache des starken Angriffs der Eisenplättchen im Dampfkessel bei Gegenwart von Magnesiumsalzen 26
G. Zusammenfassung der Gesamtergebnisse 27
Tabelle 2 bis 25 . . . . . 29—45
Tabelle 27 bis 33 . . . . . 46—61
Tabelle 26 62

Digitized by Google

Digitized by Google

A. Veranlassung zu den Versuchen.

Die dauernden Klagen über Benachteiligungen der Landwirtschaft, Fischerei und Industrie durch Kaliabwässer hatten bei der Beratung des „Gutachtens über das zulässige Maß der Versalzung des Weserwassers bei Bremen“[1]) durch den Reichsgesundheitsrat zu dem Beschluß geführt, daß die Frage der Schädlichkeit der Kaliendlauge für die genannten einzelnen Erwerbszweige durch Versuche im Laboratorium und in der Praxis nachgeprüft werden sollte. Demzufolge sind vom Reichsgesundheitsamt unter Hinzuziehung von Spezialinstituten und Spezialsachverständigen Versuche über den Einfluß von kaliendlaugenhaltigem Wasser auf die Fischzucht, auf landwirtschaftliche Kulturen, auf die Zuckerfabrikation, die Lederbereitung und die Papierfabrikation, sowie auf Dampfkessel und Armaturen in Angriff genommen worden.

Für die Untersuchung der Einwirkung der Kaliendlauge und der einzeln in ihr gelösten Salze auf Eisen und auf die für Armaturen in Betracht kommenden Metalle und Metallegierungen, wie Kupfer, Bronze, Messing, sowie auf die Dampfkessel, war das Reichsgesundheitsamt bereits im Oktober 1916 an das staatliche Materialprüfungsamt herangetreten. Wegen der ungünstigen wirtschaftlichen Verhältnisse sind die Versuche jedoch erst in den Jahren 1920 bis 1924 zur Durchführung gekommen. Sie sind nunmehr abgeschlossen und werden im nachstehenden beschrieben.

Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Salzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur liegen zahlreiche in- und ausländische Veröffentlichungen vor. Sie beziehen sich vorwiegend auf das Verhalten des Eisens und anderer Metalle in ruhender Flüssigkeit[2]), nur vereinzelt sind Untersuchungen über den Einfluß von fließenden oder bewegten Flüssigkeiten durchgeführt. Für die Praxis spielt aber das Verhalten der Metalle in bewegten Wässern eine größere Rolle (Schiffswandungen, Turbinen usw.) als in ruhenden. Auch über den Einfluß von Salzgemischen ist noch wenig bekannt.

Die Literatur über das Verhalten von Eisen und anderen Metallen im Dampfkessel, insbesondere bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen ist sehr lückenhaft, sie entbehrt zudem jeder Systematik, auch widersprechen sich die Angaben der einzelnen Forscher vielfach.

Besonders zu erwähnen sind hier die Arbeiten von Ost[3]), die zwar die Auflösung von Eisen durch Magnesiumsalzlösungen unter den Bedingungen des Dampfkessels einwandsfrei feststellen, aber immerhin noch keine volle Aufklärung gebracht hatten. Ferner sind zu nennen eine eingehende Arbeit von J. H. Vogel[4]), sowie zahlreiche englische und amerikanische Ab-

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, 50. Bd. (1916), S. 279 und 51. Bd. (1919), S 239.

[2]) Aus dem Staatl. Materialprüfungsamt sind folgende Arbeiten hervorgegangen: E. Heyn und O. Bauer: Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Salzlösungen. Mitt. a. d. Materialpr.-Amt 1908, Heft 1 u. 2 und 1910, Heft 2 u. 3. Ferner: O. Bauer und O. Vogel: Über das Rosten von Eisen in Berührung mit anderen Metallen und Legierungen. Mitt. a. d. Materialpr.-Amt 1918, Heft 3 u. 4.

[3]) H. Ost: Das Verhalten des Chlormagnesiums im Dampfkessel. Chem.-Ztg. 1902, Heft 71, S. 819; 1903, Heft 9, S. 87. — H. Ost: Chlormagnesium im Kesselspeisewasser. Z. f. angew. Chem. 1921, Heft 60, S. 396.

[4]) J. H. Vogel „Die Abwässer aus der Kaliindustrie, ihre Beseitigung, sowie ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen“, Berlin, Gebr. Borntträger, 1913.

Digitized by Google

handlungen. Zur systematischen Durchprüfung der noch offenen Fragen war vom Materialprüfungsamt vorgeschlagen worden unter Berücksichtigung der praktischen Verhältnisse nach folgendem Plan zu verfahren, der dann auch in diesem Rahmen zur Ausführung gekommen ist. Soweit es sich im Verlauf der Versuche als notwendig erwiesen hat, hinsichtlich einzelner Punkte der Versuchsanordnung Änderungen zu treffen, ist dies auf Grund gemeinsamer Beratungen der eingangs genannten Verfasser und des Herrn Direktor Dr. Kerp vom Reichsgesundheitsamt geschehen.

Der Arbeitsplan zerfiel in folgende Hauptteile:

I. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur;
   a) in ruhenden Flüssigkeiten;
   b) in bewegten Flüssigkeiten;
II. Versuche bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drücken.

B. Die verwendeten Metalle, Wässer und Salzlösungen.

Für die Versuche zu I. und II. wurden die gleichen Metalle sowie die gleichen Wässer und Salzkonzentrationen verwandt.

In Tab. 1 sind die Analysen der Metalle und in den Tab. 2—8 die Salzkonzentrationen und Analysen der Wässer angegeben.

Tabelle 1. Analysen der für sämtliche Versuche verwendeten Metalle und Legierungen.

Eisen in Blechform	%	Messing in Blechform	%	Rotguß (Bronze) in Plattenform	%
Kohlenstoff . .	0,050	Kupfer	64,18	Kupfer	84,59
Mangan	0,45	Zink	35,67	Zinn	4,83
Phosphor . . .	0,020	Blei	0,33	Zink	4,81
Schwefel	0,047	Nickel	Spur	Blei	4,13
Silizium	Spur	Eisen	Spur	Antimon . . .	0,92
Kupfer	0,09	Antimon . . .	fehlt	Nickel	0,69
Nickel	0,08			Eisen	Spur
Chrom	0,01				

Aus obigen Metallen und Legierungen wurden Plättchen gleicher Größe (45 × 30 × 2 mm) nach nebenstehender Abb. 1 herausgearbeitet.

Die Eisenplättchen wurden mit *E*, die Messingplättchen mit *M* und die Rotgußplättchen mit *R* gestempelt, darauf wurden sie allseitig blankgeschmirgelt und gewogen.

Folgende Wässer und Salzlösungen gelangten zur Verwendung:

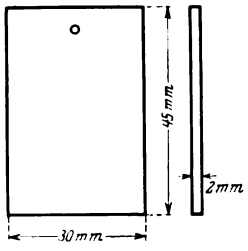


Abb. 1.
Abmessungen der Probeplättchen.

1. Destilliertes Wasser als Vergleichsflüssigkeit.
2. Magnesiumchloridlösungen: Konzentration s. Tab. 2.
3. Natriumchloridlösungen; Konzentration s. Tab. 2.
4. Magnesiumsulfatlösungen; Konzentration s. Tab. 2.
5. Natriumsulfatlösungen; Konzentration s. Tab. 2.
6. Calciumchloridlösungen; Konzentration s. Tab. 3.
7. Kaliendlauge verschiedener Verdünnung; Analyse der verwendeten Kaliendlauge s. Tab. 4; Verdünnungsgrade s. Tab. 5.
8. Gemische von Natriumchlorid + Natriumsulfat: Tab. 6.
9. „ „ Natriumchlorid + Magnesiumchlorid; Tab. 6.
10. „ „ Natriumchlorid + Magnesiumsulfat; Tab. 6.

Digitized by Google

11. Gemische von Natriumsulfat + Magnesiumchlorid; Tab. 6.
12. „ „ Natriumsulfat + Magnesiumsulfat; Tab. 6.
13. „ „ Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat; Tab. 6.
14. Saalewasser, ungereinigt; Analyse s. Tab. 7.
15. „ mit Kalk-Soda gereinigt; Tab. 7.
16. „ mit Natronlauge-Soda gereinigt; Tab. 7.
17. Luppewasser, ungereinigt; Analyse s. Tab. 8.
18. „ mit Kalk-Soda gereinigt; Tab. 8.
19. „ mit Natronlauge-Soda gereinigt; Tab. 8.

Zur Herstellung der Salzgemische wurden chemisch reine Salze und destilliertes Wasser verwandt. Die Kaliendlauge wurde von der Achenbachfabrik des Staatl. Salzwerkes zu Staßfurt bezogen.

Die Flußwässer [Saale und Luppe[1])] wurden in Mengen von je 800 l auf einmal aus den Flußläufen entnommen. Je 250 l wurden nach den beiden Reinigungsverfahren (Kalk-Soda und Natronlauge-Soda) enthärtet. Die Enthärtung wurde bei etwa 60° C mit einem in der Praxis üblichen Überschuß an Kalk-Soda bzw. Natronlauge-Soda von etwa 10% vorgenommen.

C. Durchführung der Versuche.

I. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur.

Von O. Bauer und O. Vogel.

a) Angriffsversuche in ruhenden Flüssigkeiten.

Die Versuchsanordnung ist aus Abb. 2 ersichtlich. Jede Glasschale enthielt 4 l Flüssigkeit. Die vorher blankgeschmirgelten, gereinigten und gewogenen Metallplättchen (Abmessungen s. Abb. 1) wurden an Glashaken in die mit den betreffenden Flüssigkeiten und Salzlösungen bereits gefüllten Glasschalen eingehängt, wobei immer je 2 Eisenplättchen in eine Schale und 2 Messing- und 2 Rotgußplättchen in eine zweite Schale kamen. Alle Probeplättchen hingen 15 mm unter dem Flüssigkeitsspiegel. Die zu einer Reihe gehörigen Versuche (s. z. B. Tab. 2) wurden gleichzeitig aufgestellt, die Schalen standen in einem von Säuredämpfen freien Raum, dessen Temperatur zwischen 15 und 18° C schwankte. Zum Vergleich wurde in allen Fällen destilliertes Wasser herangezogen.

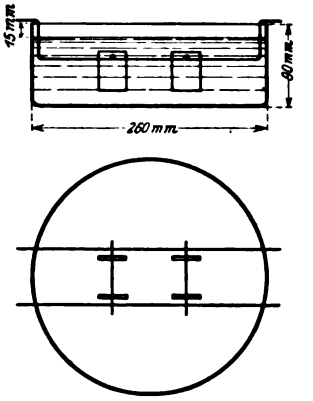


Abb. 2.
Versuchsanordnung für die Angriffsversuche in ruhenden Flüssigkeiten.

Nach 30 Tagen wurden die Versuche abgebrochen, die Plättchen wurden herausgenommen, von anhaftendem Rost und Belag gereinigt[2]) und zurückgewogen. Die Gewichtsveränderung galt als Maß für die Stärke des Angriffs[3]).

[1]) Die Luppe ist ein Nebenfluß der Saale, sie mündet in diese oberhalb Scopau bei Merseburg.

[2]) Von den Eisenplättchen ließ sich der Rost in den meisten Fällen mittels eines Tuches oder einer weichen Bürste leicht entfernen. Wo letzteres nicht der Fall war, wurde das nachfolgend beschriebene, im Amt ausgearbeitete Verfahren angewandt: Die gerosteten Eisenproben werden mit Zinkspänen oder Zinkgranalien bestreut und in 5 proz. Natronlauge auf dem Dampfbade erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt starke Wasserstoffentwicklung auf, die eine Reduktion des Eisenrostes zu schwammigem Eisen einleitet. Das unter dem Rost befindliche Eisen wird von Natronlauge nicht angegriffen. Eine 30 Minuten lange Behandlung der gerosteten Eisenproben bei 80—90° C reicht zumeist aus, um den Eisenrost völlig zu reduzieren, der lockere Eisenschlamm läßt sich dann leicht abwischen.

[3]) Auch von den Messing- und Rotgußplättchen ließ sich in den meisten Fällen ein etwaiger Belag leicht abwischen; wo es nicht der Fall war, wurde von einer Entfernung durch chemische Mittel abgesehen. Diese Plättchen wiesen alsdann eine schwache Gewichtszunahme auf, die ebenfalls auf einen Angriff hindeutet.

Digitized by Google

a_1) *Reine Salzlösungen (Flüssigkeit in Ruhe).*

In den Tab. 9—12 sind die Angriffsversuche mit den Chloriden und Sulfaten der Magnesium- und Natriumsalze (Tab. 2) zusammengestellt und in den Abb. 3—6 graphisch aufgetragen. Tab. 13 (Abb. 7) zeigt das Verhalten der Metalle in Calciumchloridlösungen verschiedener Konzentration (Tab. 3). Zu den in den Tab. 9—13 (Abb. 3—7) niedergelegten Versuchsergebnissen mit reinen Salzlösungen in ruhenden Flüssigkeiten ist folgendes zu bemerken:

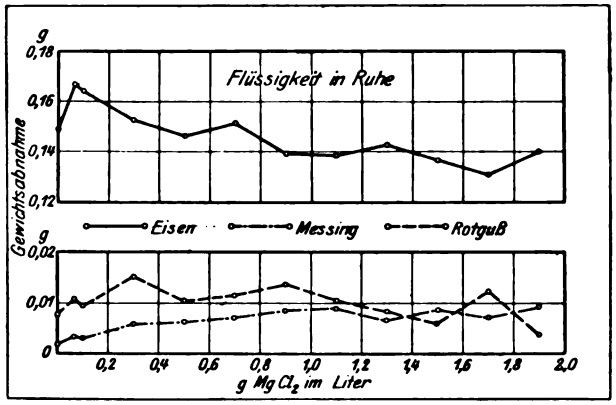


Abb. 3. Magnesiumchlorid (Tabelle 9).

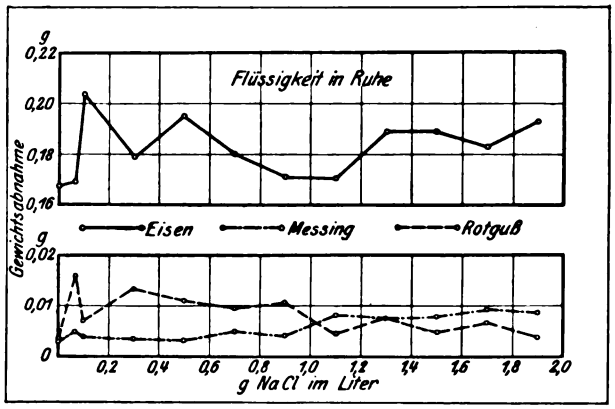


Abb. 4. Natriumchlorid (Tabelle 10).

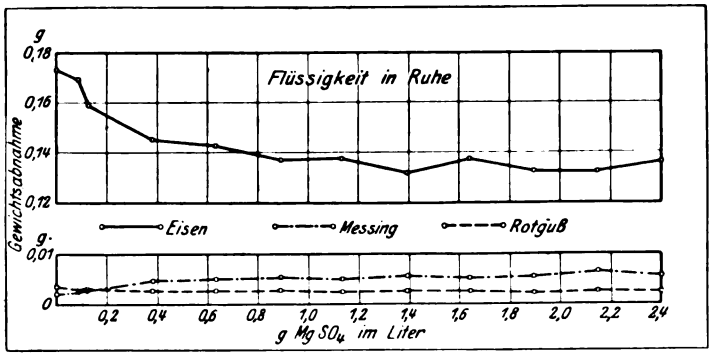


Abb. 5. Magnesiumsulfat (Tabelle 11).

1. Messing und Rotguß. Beide Metalle wurden wie zu erwarten in allen Fällen sehr erheblich schwächer angegriffen als das Eisen. Sowohl beim Magnesiumchlorid (Abb. 3), wie auch beim Natriumchlorid (Abb. 4) wurden bei hohen Verdünnungsgraden die Rotgußproben zunächst stärker angegriffen als die Messingproben, mit steigender Salzkonzentration überschnitten sich die Kurven. Die Calciumchloridlösungen (Abb. 7) griffen das Messing durchgängig stärker an als den Rotguß. Die Sulfate (Abb. 5 u. 6) griffen beide Legierungen im allgemeinen schwächer an als die Chloride. Der Angriff war sehr gleichmäßig, das Messing wurde von den Sulfaten in allen Fällen stärker angegriffen als Rotguß.

2. Eisen. Der Rostangriff des Eisens durch Wasser und wässerige Salzlösungen wird in hohem Maße durch die Temperatur beeinflußt[1]). Da es bei der großen Anzahl der durchzuführenden Versuchsreihen nicht möglich war, alle Reihen gleichzeitig aufzustellen, so war es nicht zu vermeiden, daß die Versuche sich über verschiedene Jahreszeiten (Winter, Sommer usw.) erstreckten. Hierdurch erklären sich die zum Teil recht erheblichen Schwankungen in den durchschnittlichen Zimmertemperaturen

[1]) Auch bei dem Angriff auf Messing und Rotguß spielt die Temperatur eine Rolle. Da es sich bei obigen Legierungen jedoch nur um sehr geringe Gewichtsabnahmen handelte, so wurde davon abgesehen, auf den Temperatureinfluß besonders hinzuweisen.

Digitized by Google

(15—18° C), wobei es nicht zu vermeiden war, daß die Unterschiede zwischen Tag- und Nachttemperaturen zum Teil noch erheblich größere Schwankungen aufwiesen.

Der störende Einfluß der schwankenden Temperaturen macht sich in den Gewichtsabnahmen der Plättchen in destilliertem Wasser am deutlichsten bemerkbar. Während die Einzelwerte je einer Versuchsreihe befriedigende Übereinstimmung zeigten, wiesen die Werte bei verschiedenen Versuchsreihen z. T. beträchtliche Unterschiede auf. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß mit steigender Zimmertemperatur der Rostangriff des Eisens in destilliertem Wasser anstieg[1]). Unter der Annahme, daß sich der Einfluß der Temperatur bei den Salzlösungen in gleicher Weise äußert wie beim destillierten Wasser, ließe sich vielleicht eine Korrektur der Gewichtsabnahmen in der Weise vornehmen, daß man sie auf eine, für alle Reihen gleichgesetzte Gewichtsabnahme des Eisens in destilliertem Wasser bezieht; grundsätzlich würde jedoch durch diese Korrektur an dem Endergebnis nichts geändert werden, es wurde daher davon abgesehen, die tatsächlich gefundenen Gewichtsabnahmen zu korrigieren.

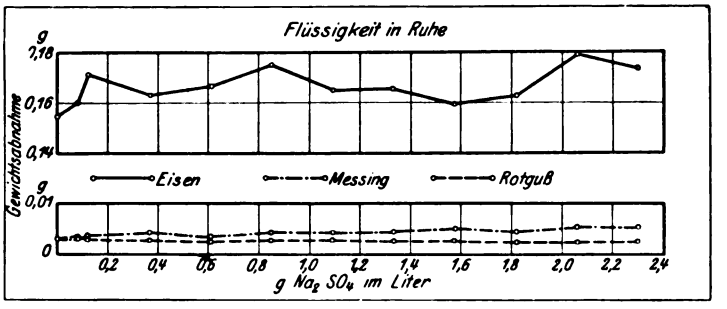


Abb. 6. Natriumsulfat (Tabelle 12).

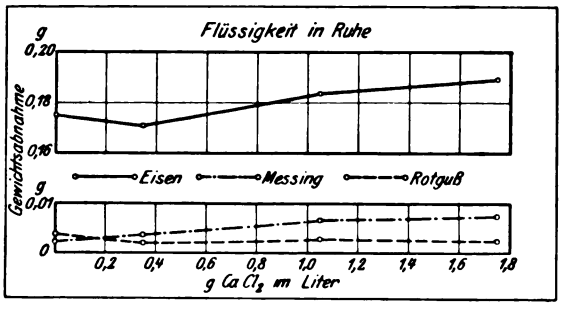


Abb. 7. Calciumchlorid (Tabelle 13).

Bemerkenswert ist, daß die Angriffskurven der Magnesiumchlorid- und Magnesiumsulfatlösungen (Abb. 3 u. 5) mit steigenden Konzentrationen schwach fallende Tendenz haben, während die Kurven vom Natriumchlorid (Abb. 4), Natriumsulfat (Abb. 6) und Calciumchlorid (Abb. 7) eher eine schwach ansteigende Tendenz aufweisen, auch liegen ganz allgemein die Kurven der Magnesiumsalze tiefer als die entsprechenden Kurven der Natriumsalze (Chloride und Sulfate).

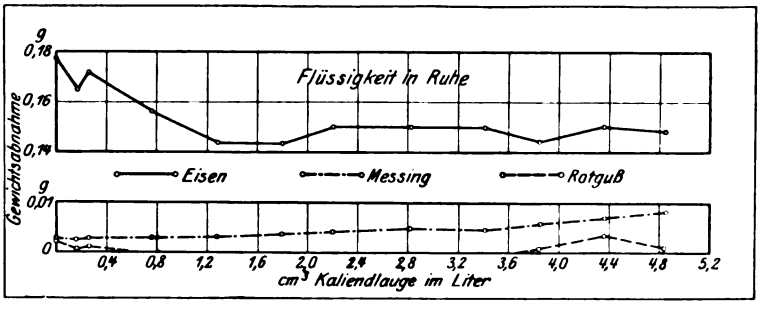


Abb. 8. Kaliendlauge (Tabelle 14).

Aus obigen Versuchen geht jedenfalls deutlich hervor, daß Eisen in nichtbewegten reinen Magnesiumchlorid- und Magnesiumsulfatlösungen bis zu Konzentrationen, die etwa 112 deutschen Härtegraden entsprechen (s. Tab. 2), bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur nicht stärker, sondern eher etwas schwächer rostet als in Natriumchlorid-, Calciumchlorid- oder Natriumsulfatlösungen ähnlicher Konzentrationen und in destilliertem Wasser.

[1]) Näheres über den Einfluß der Temperatur siehe Seite 14.

Digitized by Google

a_2) *Salzgemische (Flüssigkeit in Ruhe).*

Über das Verhalten von Eisen, Messing und Rotguß in Kaliendlaugen, Salzgemischen und in natürlichen Wässern (nichtenthärtet und enthärtet) bei Zimmertemperatur geben die Tab. 14—16 und die Abb. 8—15 Aufschluß.

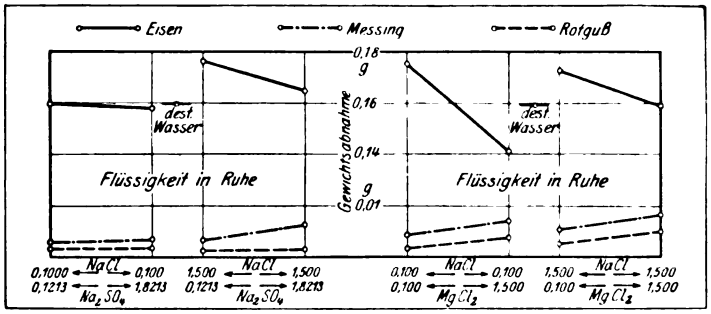


Abb. 9.
Natriumchlorid + Natriumsulfat
(Tabelle 15).

Abb. 10.
Natriumchlorid + Magnesiumchlorid
(Tabelle 15).

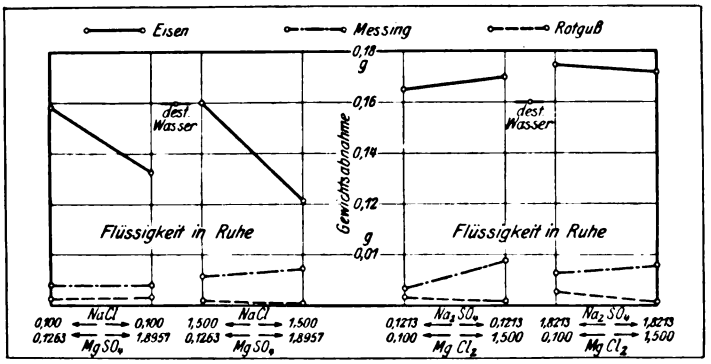


Abb. 11.
Natriumchlorid + Magnesiumsulfat
(Tabelle 15).

Abb. 12.
Natriumsulfat + Magnesiumchlorid
(Tabelle 15).

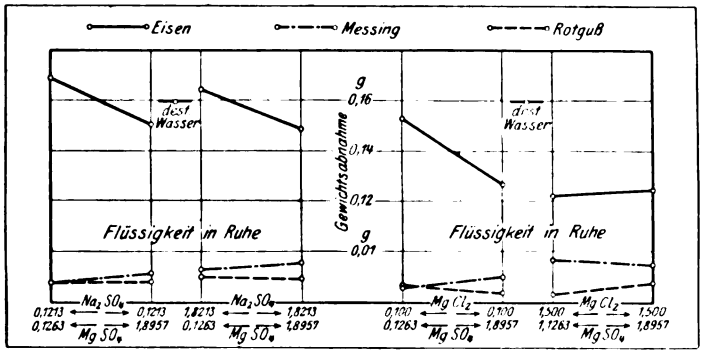


Abb. 13.
Natriumsulfat + Magnesiumsulfat
(Tabelle 15).

Abb. 14.
Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat
(Tabelle 15).

Zusammenfassend kann hierzu folgendes gesagt werden:

1. Messing und Rotguß. Beide Metalle wurden im Vergleich mit Eisen auch von den Salzgemischen nur unerheblich angegriffen.

In Kaliendlauge (Tab. 14 und Abb. 8) stieg der Angriff des Messings mit steigendem Gehalt des Wassers an Lauge ganz allmählich an, Rotguß wurde erheblich schwächer angegriffen. Bei einer Anzahl von Lösungen waren Gewichtszunahmen der Probeplättchen festzustellen, die davon herrührten, daß der entstehende Belag so fest auf den Rotgußplättchen haftete, daß er ohne Verletzung des Metalls nicht abgewischt werden konnte.

Bei den Versuchen mit verschiedenen Salzgemischen (Tab. 15 und Abb. 9—14) zeigte Messing ebenfalls in allen Fällen stärkeren Angriff als Rotguß, das gleiche gilt für die Versuche mit natürlichen Wässern (nicht gereinigt und gereinigt, Tab. 16 und Abb. 15).

2. Eisen. Mit steigenden Gehalten an Kaliendlauge (Tab. 14 Abb. 8) sank zunächst der Angriff bis zu der etwa 31 deutschen Härtegraden entsprechenden Konzentration (Tab. 5) und hielt sich von da ab bis zur Höchstkonzentration (199 D. Härtegrade) etwa auf gleicher Höhe; zu beachten ist noch, daß in der Kaliendlauge der Gehalt an Magnesiumchlorid (Tab. 4), gegenüber allen anderen Salzen bei weitem überwiegt. Auch diese Versuche zeigen deutlich, daß Magnesiumchlorid bei Zimmer-

Digitized by Google

wärme keinen höheren, sondern eher einen geringeren Rostangriff bedingt als z. B. destilliertes Wasser.

Zu den Versuchen mit künstlich hergestellten Salzgemischen (Tab. 15 Abb. 9—14) ist folgendes zu sagen:

Natriumchlorid + Natriumsulfat (Abb. 9). Mit steigendem Natriumchloridgehalt stieg der Angriff bei gleichbleibendem Natriumsulfatgehalt an, bei hohem Natriumsulfatgehalt trat wieder deutlicher Abfall ein.

Natriumchlorid + Magnesiumchlorid (Abb. 10). Steigender Magnesiumchloridzusatz zu Natriumchloridlösungen bedingte sowohl bei niedrigen wie auch bei hohen Natriumchloridgehalten deutliches Absinken des Rostangriffes.

Natriumchlorid + Magnesiumsulfat (Abb. 11). Steigender Magnesiumsulfatzusatz zu Natriumchloridlösungen bedingte starken Abfall des Rostangriffs.

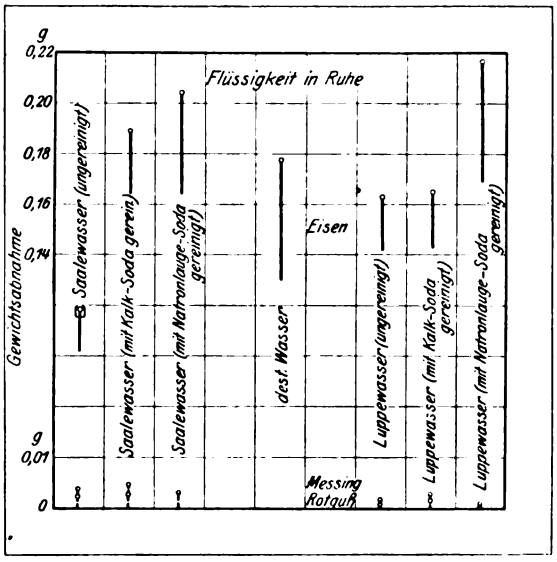


Abb. 15. Natürliche Wässer (Tabelle 16).

Natriumsulfat + Magnesiumchlorid (Abb. 12). Bei allen Konzentrationen blieb der Rostangriff annähernd gleich hoch. Die beim Natriumchlorid beobachtete rostmindernde Wirkung steigender Mengen von Magnesiumchlorid scheint bei Anwesenheit von Natriumsulfat nicht einzutreten.

Natriumsulfat + Magnesiumsulfat (Abb. 13). Steigende Mengen von Magnesiumsulfat bedingten auch bei Anwesenheit von Natriumsulfat ein deutliches Absinken des Rostangriffs.

Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat (Abb. 14). Von allen untersuchten Salzgemischen rostete das Eisen in den Gemischen, die ausschließlich Magnesiumsalze enthielten, am geringsten.

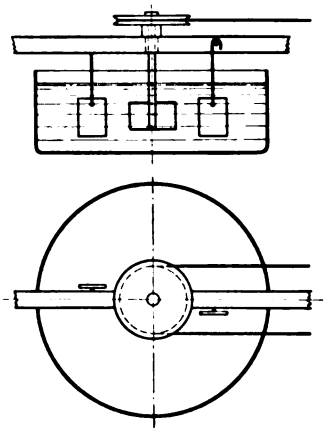


Abb. 16.
Schema der Versuchsanordnung für die Angriffsversuche in bewegten Flüssigkeiten.

Bei den ungereinigten natürlichen Wässern (Saalewasser und Luppewasser Tab. 16 und Abb. 15) wurde die Feststellung des Rostangriffs beim Saalewasser dadurch erschwert, daß sich kalkhaltige, festhaftende Ablagerungen auf den Probeplättchen niederschlugen, beim Luppewasser, wo letzteres nicht der Fall war, konnte kein stärkerer Rostangriff als beim destillierten Wasser festgestellt werden. Von den gereinigten Wässern wiesen in beiden Fällen, die nach dem Natronlauge-Sodaverfahren gereinigten Wässer stärkeren Rostangriff auf als die nach dem Kalk-Sodaverfahren gereinigten.

Die Versuche zeigen, daß auch in Salzgemischen der Rostangriff des Eisens durch Zugabe von Magnesiumsalzen nicht verstärkt, sondern eher verringert wird.

Digitized by Google

b) Angriffsversuche in bewegten Flüssigkeiten.

Die Versuchsanordnung ist aus der schematischen Abb. 16 ersichtlich. Jede Glasschale enthielt (wie bei den Versuchen in Ruhe) 4 l Flüssigkeit. Die vorher gewogenen Metallplättchen

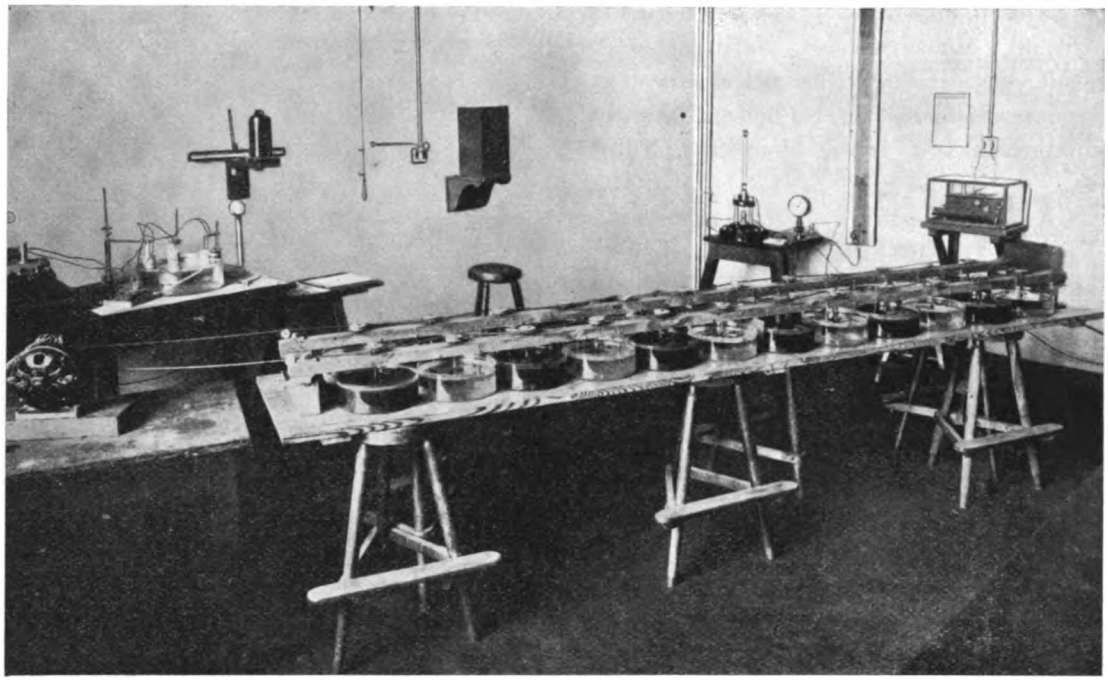


Abb. 17. Versuchsanordnung der Angriffsversuche in bewegten Flüssigkeiten.

hingen an Glashaken 15 mm unter dem Flüssigkeitsspiegel, wobei sich (wie bei den Versuchen in ruhender Flüssigkeit) immer je 2 Eisenplättchen in einer Schale und je 2 Messing- und 2 Rotgußplättchen in einer zweiten Schale befanden. Die Bewegung der Flüssigkeit wurde durch Rühren bewirkt[1]). Der Antrieb der Rührer geschah durch einen kleinen Elektromotor; sämtliche Rührer hatten die gleiche Umdrehungsgeschwindigkeit (160—180 Umdrehungen in der Minute). In Abb. 17 ist die Gesamtanordnung wiedergegeben. Die Versuche wurden in dem gleichen Raum ausgeführt, in dem sich die „Angriffsversuche in ruhenden Flüssigkeiten" befanden. Die gleichen Reihen (in ruhenden und bewegten Flüssigkeiten) wurden zu gleichen Zeiten angesetzt, die Versuchsdauer betrug in beiden Fällen 30 Tage, die Versuche sind also unmittelbar miteinander vergleichbar.

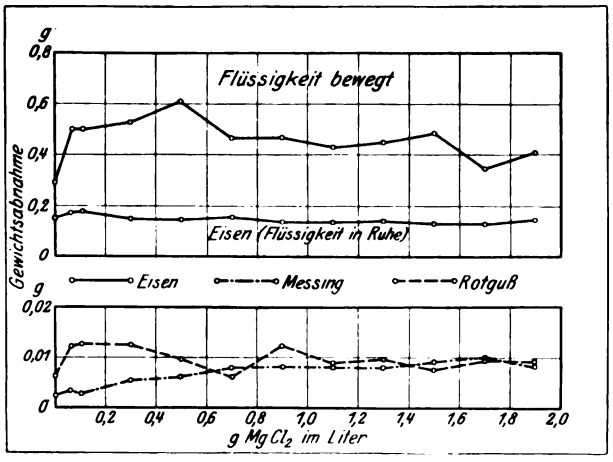


Abb. 18. Magnesiumchlorid (Tabelle 17).

[1]) Das Rühren erfolgte werktags von 8—3 Uhr; demnach beträgt die Zeit, während der die Flüssigkeit gerührt wurde, durchschnittlich etwa $^1/_4$ der Gesamtdauer des Versuches.

Digitized by Google

b_1) Reine Salzlösungen (Flüssigkeit bewegt).

In den Tab. 17—20 sind die Angriffsversuche mit den Chloriden und Sulfaten der Magnesium- und Natriumsalze (Tab. 2) zusammengestellt und in den Abb. 18—21 graphisch aufgetragen. Tab. 21 (Abb. 22) zeigt das Verhalten der Metalle in Calciumchloridlösungen verschiedener Konzentration (Tab. 3).

Zum Vergleich sind in den Abb. 18 bis 22 noch die Angriffskurven für Eisen in ruhender Flüssigkeit im gleichen Maßstab wie bei den Versuchen in bewegten Flüssigkeiten mit aufgetragen.

Zu den Versuchen (Tab. 17—21 Abb. 18—22) ist folgendes zu bemerken:

1. Messing und Rotguß. Die Größenordnung des Angriffs war in bewegten Flüssigkeiten die gleiche wie in ruhenden Flüssigkeiten. Die Kurven für Magnesium- und Natriumchlorid (Abb. 18 u. 19) zeigten im allgemeinen den gleichen Verlauf wie in ruhenden Flüssigkeiten nur waren die Schwankungen bei Natriumchlorid größer. Magnesium- und Natriumsulfatlösungen griffen in bewegten Flüssigkeiten Rotguß eher etwas stärker an als Messing (Abb. 20 u. 21), während in ruhenden Flüssigkeiten durchgängig das Messing stärker angegriffen wurde als Rotguß.

Beim Calciumchlorid war der Angriff in bewegten Flüssigkeiten unregelmäßig (Abb. 22), teils wurde Rotguß stärker teils schwächer angegriffen als Messing. In ruhender Flüssigkeit war der Angriff des Rotgusses durchgängig geringer als der von Messing.

2. Eisen. Bezüglich des Einflusses der Temperatur gilt das gleiche wie für die Versuche in ruhenden Flüssigkeiten.

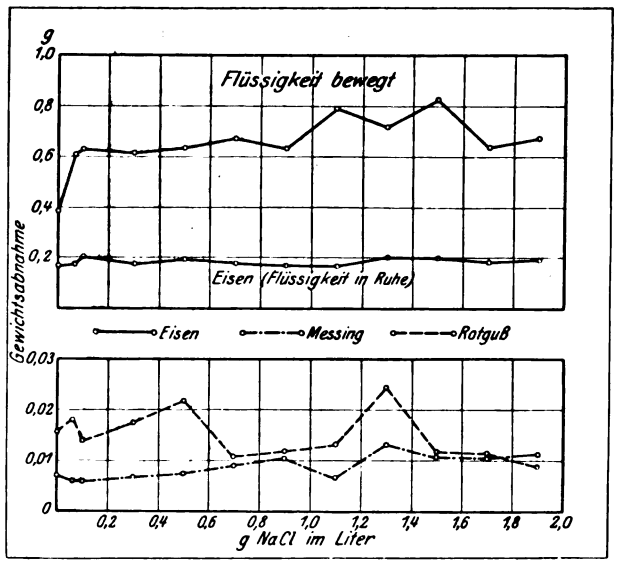


Abb. 19. Natriumchlorid (Tabelle 18).

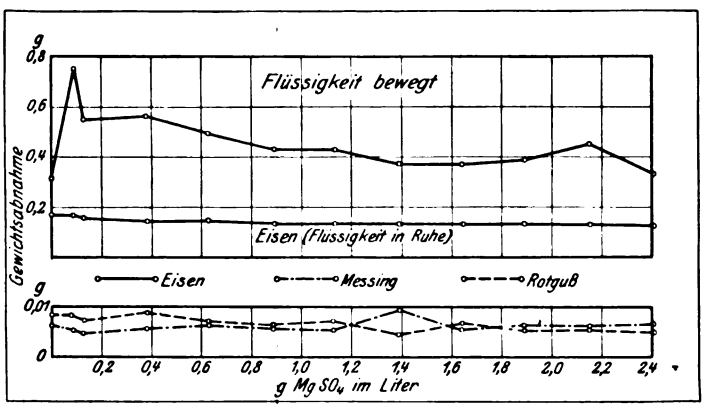


Abb. 20. Magnesiumsulfat (Tabelle 20).

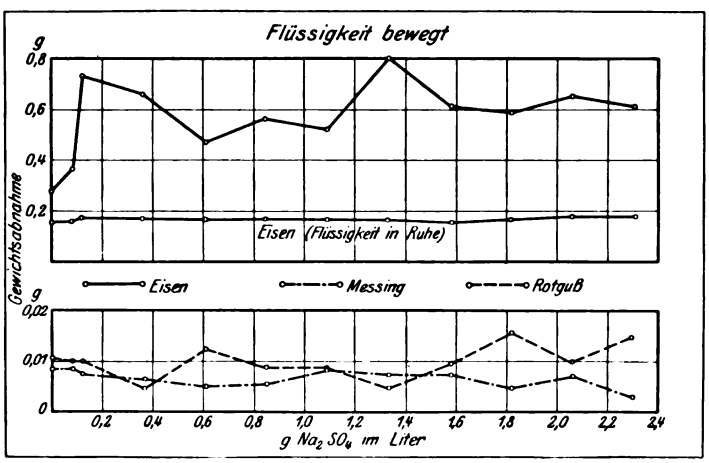


Abb. 21. Natriumsulfat (Tabelle 20).

Digitized by Google

Bemerkenswert ist jedoch, daß das Eisen in bewegten Flüssigkeiten in allen Fällen erheblich stärker rostete als in ruhenden Flüssigkeiten. Zugabe eines Salzes zum destillierten Wasser bedingte in bewegter Flüssigkeit zunächst ganz allgemein eine Verstärkung des Rostangriffs; mit steigender Konzentration war der Einfluß der verschiedenen Salze jedoch ein ähnlicher wie in ruhenden Flüssigkeiten. So zeigten z. B. bei steigenden Zusätzen von Magnesiumchlorid (Abb. 18) und Magnesiumsulfat (Abb. 20) die Angriffskurven ebenfalls abfallende Tendenz, während bei steigenden Zusätzen von Natriumchlorid (Abb. 19) und Natriumsulfat (Abb. 21) die Angriffskurven allmählich anstiegen, der Rostangriff also stärker wurde.

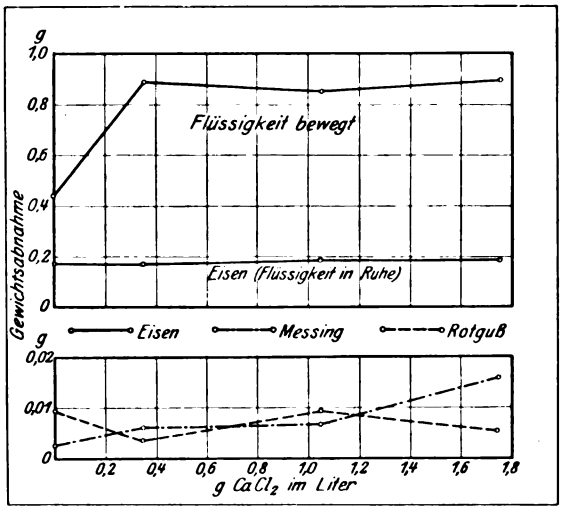


Abb. 22. Calciumchlorid (Tabelle 21).

Auch beim Calciumchlorid (Abb. 22) ließ die Angriffskurve ansteigende Tendenz erkennen.

Die Versuche zeigen, daß reine Magnesiumssalzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur auch in bewegten Flüssigkeiten eher auf eine Verringerung als auf eine Verstärkung des Rostangriffes hinwirken.

b_2) *Salzgemische* (*Flüssigkeit bewegt*).

Die Versuche mit Kaliendlaugen, verschiedenen künstlich hergestellten Salzgemischen und mit natürlichen Wässern (nicht enthärtet und enthärtet) sind in den Tab. 22—24 zusammengestellt und in den Abb. 23—30 graphisch aufgetragen. Zum Vergleich sind in den Abb. 23—30 die Parallelversuche mit Eisen in ruhenden Flüssigkeiten eingezeichnet.

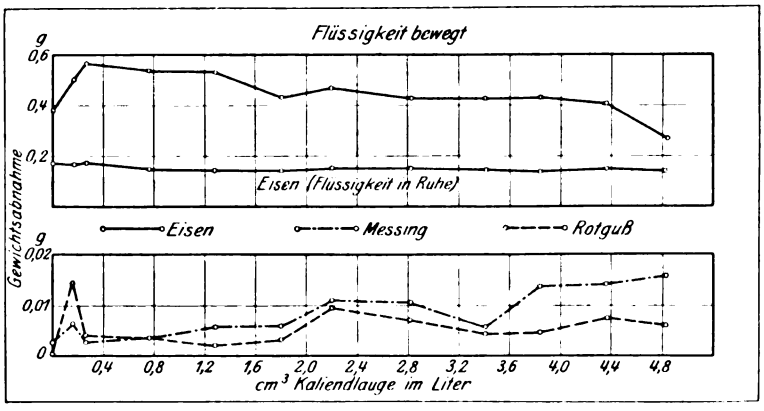


Abb. 23. Kaliendlauge (Tabelle 22).

Zu den Versuchen ist folgendes zu bemerken:

1. Messing und Rotguß. In bewegter Kaliendlauge (Tab. 22 und Abb. 23) wurden sowohl Messing wie Rotguß stärker angegriffen als in ruhender. Der Angriff zeigte insbesondere beim Messing mit steigendem Endlaugengehalt der Lösungen steigende Tendenz.

Auch in den künstlichen Salzgemischen (Tab. 23) war im allgemeinen der Angriff in bewegter Flüssigkeit etwas stärker als in ruhender (vgl. Abb. 24—29 mit den Abb. 9—14). Von der Mehrzahl der verschiedenen Salzgemische wurde Messing etwas stärker angegriffen als Rotguß; eine Ausnahme machten lediglich die Salzgemische Natriumsulfat + Magnesiumsulfat (Abb. 29), bei denen ein deutlich stärkerer Angriff des Rotgusses zu beobachten war. Von den natürlichen

Digitized by Google

Wässern (nicht enthärtet und enthärtet) wurden beide Metalle nur unerheblich angegriffen, das Messing jedoch durchgängig stärker als der Rotguß (Abb. 30).

2. Eisen. Auch bei den Salzgemischen war der Rostangriff des Eisens in bewegter Flüssigkeit erheblich stärker als in ruhender. Bei den Kaliendlaugen (Abb. 23) trat gegenüber dem destillierten Wasser zunächst, bis zu einer etwa 6 deutschen Härtegraden (Tab. 5) entsprechenden Konzentration ein Anstieg des Rostangriffs ein, bei weiterer Steigerung des Gehaltes an Kaliendlauge zeigte die Angriffskurve deutlich fallende Tendenz.

Zu den Versuchen mit künstlich hergestellten Salzgemischen (Tab. 23 Abb. 24—29) ist folgendes zu bemerken:

Natriumchlorid + Natriumsulfat (Abb. 24). In allen Fällen rosteten die Eisenplättchen in den Salzlösungen stärker als in destilliertem Wasser.

Natriumchlorid + Magnesiumchlorid (Abb. 25). Zusatz von Magnesiumchlorid bedingte ein Absinken des Rostangriffs unter den Wert für destilliertes Wasser.

Natriumchlorid + Magnesiumsulfat (Abb. 26). Steigender Magnesiumsulfatzusatz bedingte, ebenso wie in ruhender Flüssigkeit, starkes Absinken des Rostangriffs.

Natriumsulfat + Magnesiumchlorid (Abb. 27). Hohe Gehalte an Natriumsulfat scheinen, ebenso wie bei den Versuchen in ruhender Flüssigkeit, die rosthindernde Wirkung des Magnesiumchlorids abzuschwächen.

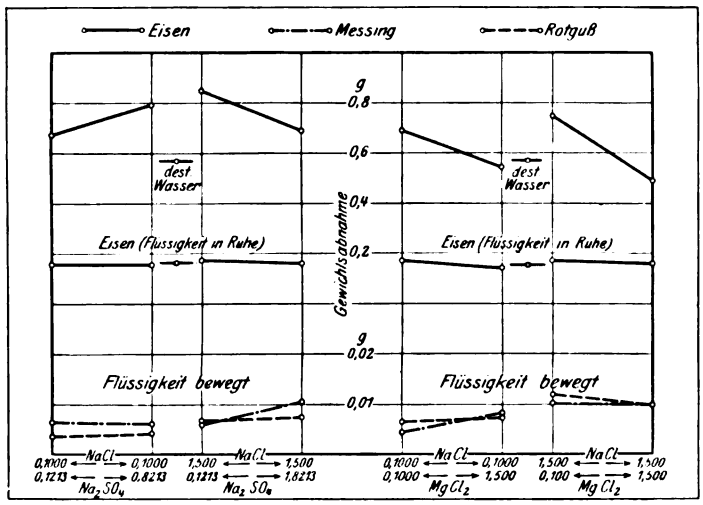


Abb. 24.
Natriumchlorid + Natriumsulfat
(Tabelle 23).

Abb. 25.
Natriumchlorid + Magnesiumchlorid
(Tabelle 23).

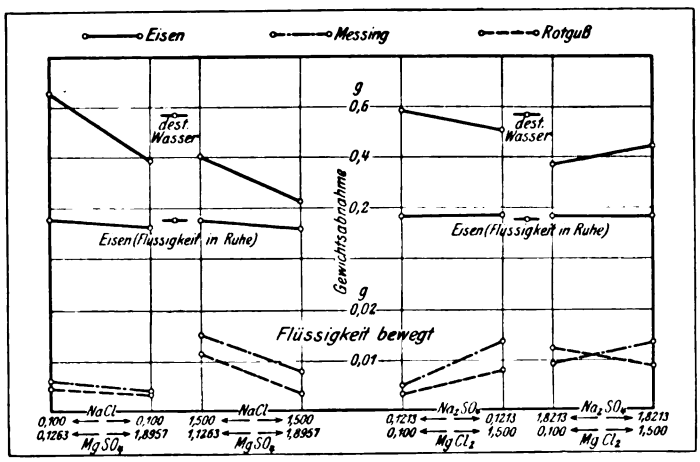


Abb. 26.
Natriumchlorid + Magnesiumsulfat
(Tabelle 23).

Abb. 27.
Natriumsulfat + Magnesiumchlorid
(Tabelle 23).

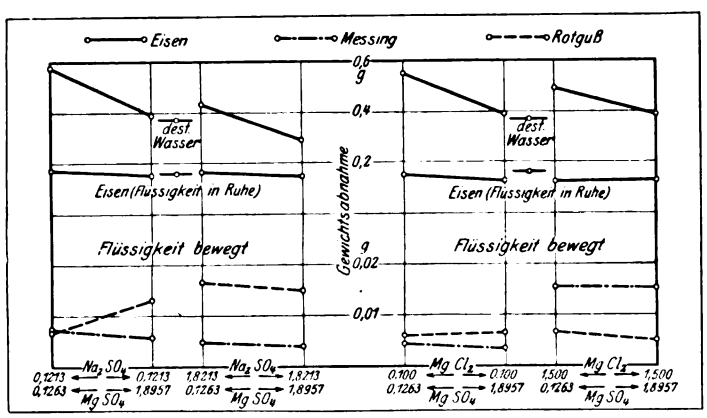


Abb. 28.
Natriumsulfat + Magnesiumsulfat
(Tabelle 23).

Abb. 29.
Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat
(Tabelle 23).

Digitized by Google

Natriumsulfat + Magnesiumsulfat (Abb. 28). Steigende Mengen von Magnesiumsulfat bedingten, ebenso wie bei den Versuchen in ruhender Flüssigkeit auch bei Anwesenheit von Natriumsulfat ein deutliches Absinken des Rostangriffes.

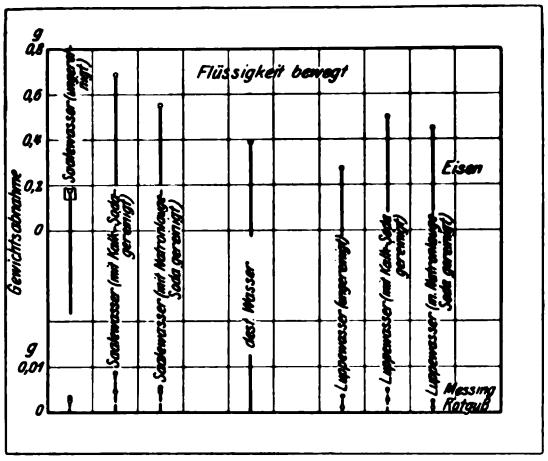


Abb. 30. Natürliche Wässer (Tabelle 24).

Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat (Abb. 29). In allen Fällen griffen die Salzgemische Eisen schwächer an als destilliertes Wasser. Der Angriff sank mit steigendem Gehalt an Magnesiumsulfat.

Die nicht enthärteten natürlichen Wässer (Abb. 30) verhielten sich in bewegter Flüssigkeit ähnlich wie in ruhender. Beim Saalewasser schieden sich festhaftende kalkhaltige Ablagerungen auf den Eisenplättchen ab, das Luppewasser bedingte auch in Bewegung einen geringeren Angriff auf Eisen als destilliertes Wasser. In den enthärteten Wässern rostete Eisen durchgängig etwas stärker als in destilliertem Wasser.

Auch diese Versuche zeigen, daß der Rostangriff des Eisens in Wässern die Magnesiumsalze enthalten, nicht verstärkt, sondern eher verringert wird.

D. Zusammenfassung der Ergebnisse der Angriffsversuche bei gewöhnlicher Temperatur.

Es liegt nicht in unserer Absicht hier eine Theorie der Korrosionsvorgänge aufzustellen, näheres darüber findet sich in der einschlägigen Fachliteratur[1]), die nachfolgenden Bemerkungen dienen lediglich zur Erläuterung der Versuchsergebnisse.

Messing und Rotguß. Der Angriff auf Messing und Rotguß war ganz allgemein nur unerheblich. Die reinen Salzlösungen griffen in ruhenden Flüssigkeiten durchgängig das Messing etwas stärker an als den Rotguß, während in bewegten Flüssigkeiten die Sulfate (Magnesium- und Natriumsulfat) eher den Rotguß etwas stärker angriffen.

Bei den Salzgemischen wurde in ruhender Flüssigkeit ebenfalls das Messing stärker angegriffen als Rotguß, der Angriff stieg bei Kaliendlauge mit steigendem Gehalt an Lauge. In bewegter Flüssigkeit war der Angriff im allgemeinen etwas stärker als in ruhender. Bei Kaliendlauge zeigte er insbesondere beim Messing steigende Tendenz.

Bei allen diesen Versuchen handelte es sich um zwei willkürlich herausgegriffene Legierungen (Messing bzw. Rotguß). Die Praxis verwendet jedoch eine ganze Anzahl verschiedener Messing-, Sondermessing-, Bronze- oder Rotgußsorten, die je nach ihrem Verwendungszweck (Beschläge, Armaturteile, Platten, Schiffspropeller usw.) ganz verschiedene Zusammensetzung haben. Es ist anzunehmen, daß sich die verschiedenen Legierungen je nach ihrer chemischen Zusammensetzung verschieden verhalten werden. Allgemein gültige Schlüsse lassen sich demnach aus unseren Versuchen nicht ziehen, sie haben jedoch gezeigt, daß Magnesiumsalze innerhalb

[1]) E. Heyn und O. Bauer: Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen. Mitt. Materialpr.-Amt 1908, Heft 1 u. 2; 1910, Heft 2 u. 3. — O. Bauer und O. Vogel: Über das Rosten von Eisen in Berührung mit anderen Metallen und Legierungen. Mitt. Materialpr.-Amt 1918, Heft 3 u. 4. — E. Liebreich: Rost und Rostschutz. Braunschweig: Vieweg & Sohn, 1914. — O. Bauer und E. Wetzel: Versuche über das Rosten von Eisen in nach dem Permutitverfahren enthärtetem Wasser sowie über Mittel zur Verhinderung des Rostangriffs. Mitt. Materialpr.-Amt 1915, Heft 1. — W. H. Creutzfeld: Korrosionsforschung vom Standpunkt der Metallkunde. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1924.

Digitized by Google

der gewählten Konzentrationen die zu den Versuchen verwendeten Legierungen (Messing bzw. Rotguß) nicht wesentlich stärker angreifen als andere Salze (Natrium- oder Calciumsalze) und als destilliertes Wasser.

Eisen. Das zu den Versuchen verwendete Eisen war ein übliches kohlenstoffarmes Flußeisen, wie es in allergrößtem Maßstabe für die verschiedensten Bau- und Konstruktionsteile die in der Praxis mit Wasser und wässerigen Salzlösungen in Berührung kommen (Schiffsplatten, Brückenkonstruktionen, Teile von Turbinen und Wasserrädern, Beschläge usw.), Verwendung findet. Den Versuchen mit Eisen kommt daher eine viel weitgehendere Bedeutung zu als den Versuchen mit Messing und Rotguß.

Der Rostprozeß des Eisens zerfällt in zwei Phasen, die scharf voneinander zu unterscheiden sind:

1. Nach der jetzt wohl allgemein anerkannten elektrolytischen Theorie des Rostens wird der Prozeß eingeleitet durch die Abgabe der elektrischen Ladung der $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung an das Eisen unter Bildung von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen und elektrisch neutralem Wasserstoff nach der Gleichung

$$Fe + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Die $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen setzen sich ins Gleichgewicht mit den OH'-Ionen, die den entladenen $H^{\cdot}$-Ionen entsprechen. Es bildet sich also $Fe(OH)_2$.

2. Der eigentliche Rostprozeß setzt erst beim Hinzutreten von Sauerstoff ein, der in jedem Wasser in beträchtlichen, mit der Temperatur wechselnden Mengen gelöst ist.

Das $Fe(OH)_2$ wird durch den Sauerstoff nach der Formel

$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + O = 2\,Fe(OH)_3$$

zu Eisenoxydhydrat oxydiert, letzteres ist in Wasser und wässerigen Lösungen unlöslich; es fällt aus. Die weiter in Lösung gehenden Eisenionen werden immer wieder, sofern genügend Sauerstoff vorhanden ist, oder sofern der verbrauchte Sauerstoff durch Diffusion ersetzt werden kann, oxydiert und ausgefällt. Der Rostprozeß schreitet also solange weiter als genügend Sauerstoff zur Verfügung steht[1]).

Da sich bei unseren Versuchen die Eisenplättchen in offenen Schalen von großer Oberfläche befanden, so konnte Sauerstoff aus der Atmosphäre ungehindert zutreten, der Rostprozeß also stetig weiterschreiten.

Die Versuche in ruhender Flüssigkeit haben ergeben, daß sowohl in reinen Salzlösungen wie auch in Salzgemischen Eisen, bei Gegenwart von Magnesiumsalzen (Chloriden und Sulfaten) nicht nur nicht stärker, sondern eher etwas schwächer rostet als in Natrium- und Calciumchlorid- oder in Natriumsulfatlösungen. Auch in den Salzgemischen drückte die Zugabe von Magnesiumsalzen den Rostangriff etwas herunter. Die Magnesiumsalze sind daher innerhalb der gewählten Konzentrationen bei gewöhnlicher Temperatur für Eisen als ungefährlich zu betrachten.

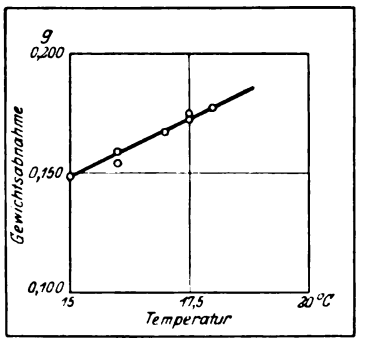
Beachtenswert ist, daß schon kleine Temperaturschwankungen den Rostangriff stark beeinflussen. Am deutlichsten kommt dieser Einfluß der Temperatur bei den Rostversuchen in destilliertem Wasser zum Ausdruck; für die Versuche in den verschiedenen Salzlösungen gilt sinngemäß das gleiche.

[1]) Obige kurze Darstellung gibt nur ganz allgemein den Mechanismus des Rostvorganges wieder. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden. (Siehe auch Fußanmerkung 1 S. 12.)

Digitized by Google

Nachstehend sind die mittleren Gewichtsabnahmen der Eisenplättchen in destilliertem Wasser (aus den Tab. 9—16) geordnet nach steigenden Gewichtsabnahmen zusammengestellt, die mittleren Versuchstemperaturen sind ebenfalls angegeben.

Tabelle	Gewichtsabnahme der Eisenplättchen in destilliertem Wasser aus: Reihe	Mittelwert g	Mittlere Temperatur[1]) C°	Mittlere Gewichtsabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch aufgetragen.
9	$MgCl_2$	0,1492	15	
12	Na_2SO_4	0,1545	16	
15	Salzgemische	0,1591	16	
10	NaCl	0,1669	17	
11	$MgSO_4$	0,1728	17,5	
13	$CaCl_2$	0,1749	17,5	
16	verschiedene Wässer	0,1775	18	
14	Kaliendlaugen	0,1778	18	



Mit steigender Temperatur steigt der Rostangriff an!

Mit ein Grund hierfür ist der folgende: Das in unmittelbarer Umgebung der Eisenoberfläche entstehende $Fe(OH)_2$ kann nur nach Maßgabe des bereits vorhandenen bzw. hinzudiffundierenden Sauerstoffs und nach Maßgabe der Diffusion des $Fe(OH)_2$ in die Lösung hinein in $Fe_2(OH)_6$ umgewandelt werden. Es stellt sich also in ruhender Flüssigkeit bei gleichbleibender Temperatur ein Gleichgewichtszustand ein, der neben anderen Ursachen maßgebend durch die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden reagierenden Stoffe beeinflußt wird. Mit steigender Temperatur wächst neben der Dissoziation der Salzlösung auch die Diffusionsgeschwindigkeit, die Reaktion

$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + O \rightarrow Fe_2(OH)_6$$

geht schneller vor sich und der Rostangriff wird beschleunigt. Allerdings nimmt das Lösungsvermögen von Wasser und wässerigen Lösungen für Sauerstoff mit der Temperatur ab; bei den bei unseren Versuchen in Frage kommenden geringen Temperaturunterschieden ist die Abnahme jedoch nur so unbedeutend, daß sie hier noch nicht in Erscheinung tritt[2]).

Die Versuche in bewegten Flüssigkeiten haben gezeigt, daß auch hier die Magnesiumsalze keinen stärkeren, sondern in Übereinstimmung mit den Versuchen in ruhenden Flüssigkeiten, eher einen etwas geringeren Angriff auf Eisen bedingt haben als die Natriumsalze und Salzgemische. Ganz allgemein war jedoch hier der Angriff stärker als in ruhender Flüssigkeit. Durch die Bewegung des Wassers wird die das Eisen umgebende und somit schützende Schicht von $Fe(OH)_2$ schnell in der ganzen Flüssigkeit verteilt und durch den Sauerstoff wie oben angegeben oxydiert. Es treten immer wieder neue $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen aus und der Angriff schreitet schnell weiter.

[1]) Die angegebenen Temperaturen sind ungefähre Mittelwerte aus Tages- und Nachttemperatur bei 30tägiger Versuchsdauer. Der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Temperatur und Rostgeschwindigkeit kommt aber überraschend deutlich zum Ausdruck. Um genaue Werte zu erhalten, müßten die Versuche im Thermostaten ausgeführt werden.

[2]) Ausführlicheres über den Einfluß der Temperatursteigerung sowie über die theoretische Begründung findet sich in der Arbeit von E. Heyn und O. Bauer: Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen. Mitt. Materialpr.-Amt 1910, S. 102.

Digitized by Google

Maßgebend für die Geschwindigkeit des Rostangriffs ist hier die Bewegungsgeschwindigkeit des Wassers; sie überdeckt den Einfluß geringer Temperaturerhöhung auf die Diffusionsgeschwindigkeit völlig. Bemerkt mag noch werden, daß bei sehr großen Bewegungsgeschwindigkeiten des Wassers der Angriff unter Umständen wieder abnehmen kann. Es bildet sich dann aller Wahrscheinlichkeit nach auf dem Eisen eine Sauerstoffelektrode aus, die ein edleres Potential als der Wasserstoff besitzt. Es gehören hierzu jedoch bereits sehr große Strömungsgeschwindigkeiten[1]).

II. Versuche bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drucken.

Von O. Bauer und K. Zepf.

Die Versuche bei hohen Temperaturen und Drucken sollten mit größtmöglichster Anlehnung an die Verhältnisse im praktischen Betrieb durchgeführt werden.

Von der Verwendung von Dampfkesseln im Betriebe wurde jedoch Abstand genommen, da der Großbetrieb sich ohne wesentliche Störungen nicht den wechselnden Versuchsbedingungen anpassen kann. Es erschien daher notwendig, für die Versuche besondere Versuchskessel aufzustellen.

Weder das Reichsgesundheitsamt noch das Staatliche Materialprüfungsamt waren hierzu in der Lage.

Auf einer im Ammoniakwerk Merseburg am 29. Dezember 1920 stattgefundenen Vorbesprechung erklärte sich die Leitung des Ammoniakwerkes bereit, auf eigene Kosten zwei kleine Versuchskessel aufzustellen und die Überwachung der Betriebe der Kessel zu übernehmen[2]).

1. Die Versuchskesselanlage.

Die Bauart der Versuchskessel ist aus Abb. 31 ersichtlich. Die Kessel wurden mit Wassergas geheizt. Das Speiserohr (*Sp* in Abb. 31) war mit feinen Löchern versehen, so daß sich das

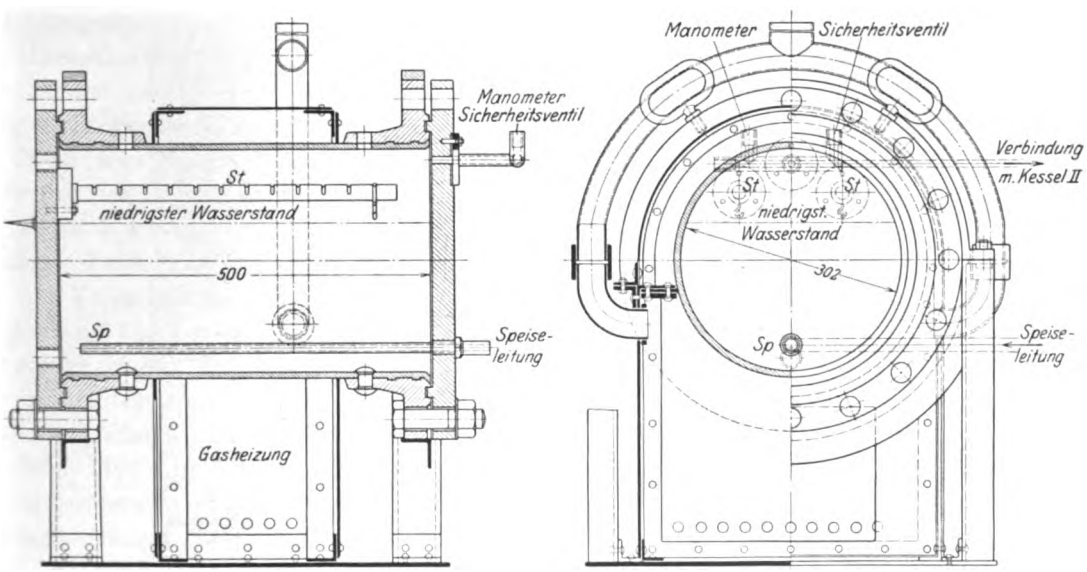


Abb. 31. Bauart der Versuchskessel.

[1]) Näheres hierüber siehe in den in Fußanmerkung 2, S. 1 angezogenen Arbeiten von E. Heyn und O. Bauer.

[2]) Es sei gestattet, der Leitung des Ammoniakwerkes für diese großzügige Unterstützung, durch die die Durchführung der Versuche überhaupt erst ermöglicht wurde, auch an dieser Stelle zu danken.

Digitized by Google

nachzuspeisende Wasser gleichmäßig über die ganze Kessellänge verteilen konnte. Die am vorderen Deckel angebrachten eisernen Stäbe (*St* in Abb. 31) dienten zum Aufhängen der Probeplättchen. Die beiden Kessel I und II wurden nebeneinander aufgestellt (s. Abb. 32 u. 33).

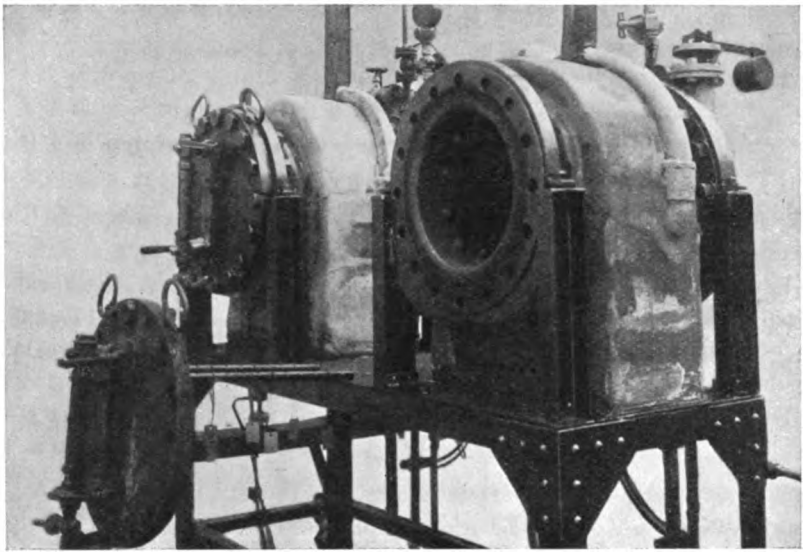


Abb. 32. Versuchskessel (Vorderansicht).

Der Kessel I sollte mit dem Vergleichswasser (destilliertes Wasser), der Kessel II mit der jeweiligen Salzlösung betrieben werden.

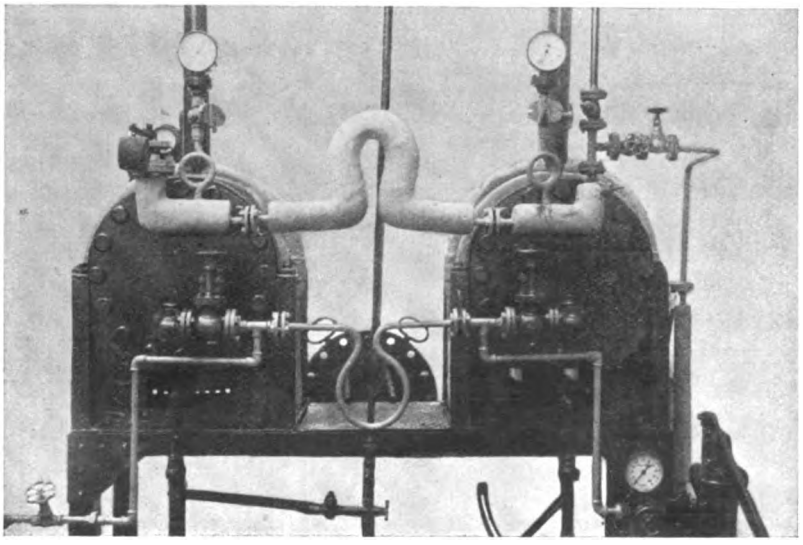


Abb. 33. Versuchskessel (Rückansicht).

Um jederzeit in beiden Kesseln die gleichen Versuchsbedingungen (gleicher Druck und gleiche Temperatur) einhalten zu können, waren ihre Dampfräume durch eine mit Wärmeschutzmasse umhüllte Rohrschlange verbunden (s. Abb. 33).

Digitized by Google

Jeder Kessel erhielt ein Manometer, zur Kontrolle des Dampfdruckes wurde außerdem noch ein Registriermanometer angeschlossen. An dem Manometerstutzen des Kessels I befand sich ein Sicherheitsventil. Zum Nachspeisen während des Betriebes diente eine gewöhnliche Wasserpreßpumpe.

2. Die zu den Versuchen verwendeten Metalle und Salzlösungen.

Zu den Versuchen wurden die gleichen Metalle: Eisen, Messing und Rotguß (s. Tab. 1) in den gleichen Abmessungen der Probeplättchen (Abb. 1) verwandt wie zu den Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Wässer und Salzlösungen sowie die Konzentrationen der Salzlösungen waren ebenfalls die gleichen (s. Tab. 2—8). Als Vergleichswasser diente ebenfalls destilliertes Wasser.

3. Versuchsanordnung.

Die vorher blankgeschmirgelten und gewogenen Probeplättchen wurden an den am vorderen Deckel befindlichen Stäben (*St* in Abb. 31) so aufgehängt, daß sie bei niedrigstem Wasserstand immer noch etwa 30 mm unter dem Wasserspiegel hingen. Die Eisenplättchen hingen an eisernen Haken, die Messing- und Rotgußplättchen an Glashaken aus schwer schmelzbarem Glas[1]). In jedem Kessel befanden sich je 3 Eisen-, 3 Messing- und 3 Rotgußplättchen. Abb. 34 zeigt den abgeschraubten Vorderdeckel mit den an den eisernen Stäben aufgehängten Probeplättchen.

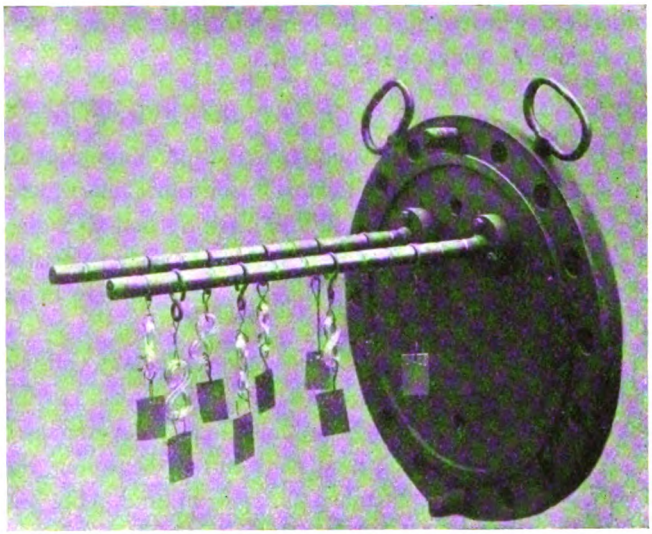


Abb. 34. Vorderer Deckel mit Probeplättchen.

Nach dem Einsetzen und Verschrauben der Deckel wurde mit dem Füllen der Kessel begonnen.

Kessel I wurde bei allen Versuchen mit 25 l destilliertem Wasser, Kessel II mit 25 l der jeweiligen Salzlösung beschickt. Unmittelbar nach dem Füllen wurde die Heizung angestellt.

Als Versuchsdauer waren für alle Versuche $6 \times 24 = 144$ Stunden bei 16 Atm. Druck vorgesehen. Die Versuchsdauer (144 Stunden) rechnete von dem Zeitpunkt an, bei dem die Manometer 16 Atm. Druck anzeigten. Die Anheizperiode dauerte in der Regel $2^1/_2$—3 Stunden. Um Konzentrationsänderungen im Kessel II während der 144stündigen Versuchsdauer zu vermeiden, erfolgte das Nachspeisen für beide Kessel ausschließlich mit destilliertem Wasser[2]).

Nach 144 Stunden wurde die Feuerung abgestellt und die Kessel der Abkühlung auf etwa Zimmertemperatur überlassen. Nach dem Ablassen des Speisewassers wurden die Probeplättchen herausgenommen, gereinigt[3]) und zurückgewogen. Nachstehend sind die für alle Versuche geltenden, gleichen Versuchsbedingungen nochmals übersichtlich zusammengestellt:

[1]) Diese Anordnung wurde gewählt, um jede Beeinflussung der verschiedenen Metalle untereinander durch Bildung galvanischer Elemente (Eisen-Messing, Eisen-Rotguß, Messing-Rotguß) zu verhindern.

[2]) Eine Ausnahme hiervon wurde nur bei dem Dauerversuch mit natürlichen Wässern gemacht (siehe Tabelle 33, zweite Versuchsreihe und Seite 25).

[3]) Siehe Seite 3, Fußanmerkung 2.

Digitized by Google

Kessel I: Füllung mit 25 l dest. Wasser.
Kessel II: Füllung mit 25 l der jeweiligen Salzlösung.
Betriebsdruck: 16 Atm.
Versuchsdauer: 144 Stunden auf 16 Atm. gehalten.
Nachspeisen: Beide Kessel mit destilliertem Wasser.

4. Kontrolle der Versuche.

Die Oberleitung und Hauptkontrolle hatte das Staatliche Materialprüfungsamt, die Betriebskontrolle wurde durch das Ammoniakwerk Merseburg ausgeübt. Die Nachprüfung der chemischen Zusammensetzung der Speisewässer beider Kessel hatte das Reichsgesundheitsamt übernommen. Hierbei wurde in der Weise verfahren, daß zu Beginn des Anheizens aus beiden Kesseln (I u. II) Wasserproben entnommen und zur Analyse an das Reichsgesundheitsamt gesandt wurden. Außerdem wurden noch die Sauerstoffgehalte der Speisewässer beider Kessel zu Beginn und am Ende der Versuche ermittelt.

5. Durchführung der Versuche.

Bei den ersten Versuchsreihen (mit Magnesiumchloridlösungen) machte zunächst das Dichthalten des Sicherheitsventils Schwierigkeiten; erst nach Anfertigung eines Ventils aus „nichtrostendem Stahl V 2 A von Krupp“ ließ sich dieser Mangel beheben. Hierdurch erklärt es sich auch, daß die Menge des nachgespeisten destillierten Wassers bei der ersten Versuchsreihe (Magnesiumchlorid) größer war und größere Schwankungen aufwies (s. Tab. 25) als bei allen späteren Versuchsreihen.

An dem Endergebnis, insbesondere an dem Unterschied zwischen dem Angriff der Eisenplättchen in Kessel I (dest. Wasser) und in Kessel II (Salzlösung) wurde hierdurch jedoch nichts geändert, wie durch Wiederholung einzelner Versuche festgestellt wurde.

Um schließlich noch dem Einwand zu begegnen, daß trotz der isolierten Aufhängung der Messing- und Rotgußplättchen (s. Seite 17 und Abb. 34) eine Beeinflussung der Eisenplättchen durch die edleren Legierungen Messing und Rotguß stattgefunden haben könnte, wurden noch einige weitere Versuche mit Magnesiumchloridlösungen in der Weise durchgeführt, daß sich in beiden Kesseln I und II nur Eisenplättchen befanden (Tab. 26, Seite 62).

Wenn eine gegenseitige Beeinflussung stattgefunden hätte, so könnte sie nur in der Weise gewirkt haben, daß das unedlere Eisen bei gleichzeitiger Gegenwart der edleren Legierungen stärker angegriffen wurde, als bei den Versuchen, bei denen sich nur Eisenplättchen in beiden Kesseln befanden. Bei den Kontrollversuchen (Tab. 26) waren jedoch die Eisenplättchen z. T. sogar erheblich stärker angegriffen als bei dem Hauptversuch (Tab. 25). Eine Beeinflussung in dem oben angedeuteten Sinne konnte daher nicht stattgefunden haben. Für alle späteren Versuchsreihen wurde daher die ursprüngliche Versuchsanordnung beibehalten.

Vor jedem Versuch wurden beide Kessel mit destilliertem Wasser ausgekocht und neu graphitiert. Insgesamt wurden 9 Versuchsreihen mit 107 Einzelversuchen durchgeführt.

E. Ergebnisse der Angriffsversuche im Dampfkessel.

a) Vergleichsversuche mit destilliertem Wasser in Kessel I.

In den Tab. 25—33 sind sämtliche Versuchsergebnisse zusammengestellt. Zu den Vergleichsversuchen mit destilliertem Wasser (Kessel I) ist folgendes zu sagen:

Die starke Krümmung des Verbindungsrohres zwischen Kessel I und II (s. Abb. 33) ließ eine Verunreinigung des destillierten Wassers in Kessel I durch den Salzgehalt des Wassers

Digitized by Google

aus Kessel II von vornherein als ausgeschlossen erscheinen. Gelegentliche Nachprüfungen bestätigten Obiges. Der Angriff der Metallplättchen im Kessel I ist daher ausschließlich auf das destillierte Wasser bzw. auf den im Kessel bereits vorhandenen und durch das Speisewasser neu zugeführten Sauerstoff- (und Kohlensäure-) Gehalt zurückzuführen.

Die Gesamtmittelwerte der Gewichtsveränderungen der Eisen-, Messing- und Rotgußplättchen in Kessel I (dest. Wasser) sind nachstehend zusammengestellt:

Zusammenstellung der Gesamtmittelwerte der Gewichtsveränderungen der Versuchsplättchen aus Kessel I (dest. Wasser).

Versuchsreihe		Eisen Gewichtsabnahme Gesamtmittel g	Messing Gewichtszunahme Gesamtmittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Gesamtmittel g
$MgCl_2$-Lösungen	Tabelle 25	— 0,0054	Mittel nicht gebildet	— 0,0084
$MgCl_2$- „	„ 26	— 0,0040	—	—
NaCl- „	„ 27	— 0,0030	+ 0,0032	— 0,0057
$MgSO_4$- „	„ 28	— 0,0028	+ 0,0066	— 0,0068
Na_2SO_4- „	„ 29	— 0,0033	+ 0,0060	— 0,0066
$CaCl_2$- „	„ 30	— 0,0024	+ 0,0022	— 0,0125
Kaliendlaugen	„ 31	— 0,0023	+ 0,0051	— 0,0072
Salzgemische	„ 32	— 0,0013	+ 0,0044	— 0,0066
Natürliche Wässer	„ 33	— 0,0020	+ 0,0051	— 0,0056

Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten, die bei der Durchführung so zahlreicher unter sich vergleichbarer Versuche im Dampfkessel zu überwinden waren, ist die Übereinstimmung als durchaus befriedigend anzusehen. Alle Gewichtsveränderungen der einzelnen Metalle liegen innerhalb der gleichen Größenordnung.

Beim Eisen haben lediglich die ersten Versuchsreihen (Tab. 25 u. 26) eine etwas höhere durchschnittliche Gewichtsabnahme ergeben. Der Grund dürfte in der bereits erwähnten Schwierigkeit, das Sicherheitsventil dicht zu halten, zu suchen sein. Hierdurch erforderten einzelne Versuche mehr Speisewasser, wodurch gleichzeitig mehr Sauerstoff dem Kessel zugeführt wurde [1]) Das Messing zeigte durchgängig eine sehr gleichmäßige Gewichtszunahme. Sie erklärt sich daraus, daß die Zersetzungsprodukte so fest auf der Metalloberfläche hafteten, daß sie ohne Verletzung des nichtzersetzten Messings nicht zu entfernen waren. Bei der ersten Versuchsreihe (Tab. 25) wurde der Versuch der Entfernung durch Schaben der Oberfläche gemacht, er führte aber zu keinen übereinstimmenden Ergebnissen (s. Tab. 25), von einer Mittelbildung wurde daher für diese Versuchsreihe abgesehen. Bei allen anderen Versuchsreihen wurden die Messingplättchen lediglich durch Abreiben mit einem weichen Tuch vom lose anhaftenden Belag gereinigt, und nach dem Trocknen zur Wägung gebracht.

Die Rotgußplättchen wiesen sehr gleichmäßigen, etwas kräftigeren Angriff auf.

b) Angriffsversuche im Kessel II mit reinen Salzlösungen.

1. Magnesiumchloridlösungen im Dampfkessel.

Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengestellt und in Abb. 35 graphisch aufgetragen.

Messing und Rotguß. Der Angriff war bei beiden Metallen nicht erheblich, er bewegte sich etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen in destilliertem Wasser (Kessel I).

[1]) Sinngemäß gilt das gleiche auch für Kessel II.

Digitized by Google

Teils wurde Messing, teils Rotguß etwas stärker angegriffen. Steigende Mengen von Magnesiumchlorid waren ohne erkennbaren Einfluß. Bemerkenswert ist, daß sich hier die Zersetzungsprodukte des Messings (mit einer Ausnahme) leicht durch Abwischen entfernen ließen, so daß untereinander gut übereinstimmende Gewichtsabnahmen erhalten wurden.

Eisen. Zusätze von Magnesiumchlorid zum destillierten Wasser bedingten ein starkes Ansteigen des Angriffs. Setzt man die durchschnittliche Gewichtsabnahme der Eisenplättchen in destilliertem Wasser = 1, so ergibt sich für die Plättchen in den Magnesiumchloridlösungen der Wert 10. Durchschnittlich wurden also die Eisenplättchen in Magnesiumchlorid-haltigem Wasser 10 mal so stark angegriffen als in destilliertem. Die Angriffskurve erreicht ihren Höchstpunkt bei 1,3 g $MgCl_2$ im Liter (Abb. 35) und fällt dann etwas ab. Bei den Kontrollversuchen, bei denen sich nur Eisenplättchen im Kessel befanden (Tab. 26) stieg der Angriff mit steigendem Magnesiumchloridgehalt ganz regelmäßig an (s. Abb. 35). Er war sehr beträchtlich größer als beim Hauptversuch. Eine ausreichende Erklärung läßt sich zur Zeit hierfür nicht geben.

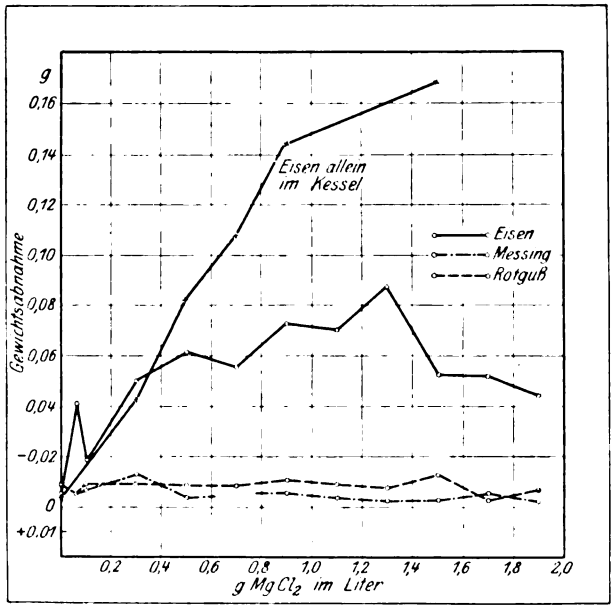


Abb. 35. Magnesiumchlorid im Dampfkessel.

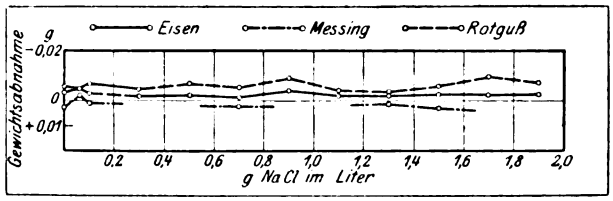


Abb. 36. Natriumchlorid im Dampfkessel.

2. Natriumchloridlösungen im Dampfkessel.

In Tab. 27 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt und in Abb. 36 graphisch aufgetragen.

Messing und Rotguß. Die Messingplättchen wiesen teils Gewichtsabnahmen, teils Gewichtszunahmen auf, ein Einfluß der Salzkonzentration war nicht zu beobachten.

Die Rotgußplättchen wurden in den Natriumchloridlösungen teils etwas stärker, teils etwas schwächer angegriffen als von destilliertem Wasser. Ein deutlicher Einfluß steigender Salzkonzentrationen war ebenfalls nicht festzustellen.

Eisen. Im Gegensatz zu Magnesiumchlorid verhielt sich Natriumchlorid völlig neutral. Im Gesamtdurchschnitt betrug die mittlere Gewichtsabnahme der Eisenplättchen 0,0025 g, in destilliertem Wasser bei der gleichen Versuchsreihe (Tab. 27) 0,0030 g, der Angriff war demnach in destilliertem Wasser fast genau gleich stark.

3. Magnesiumsulfatlösungen im Dampfkessel.

In Tab. 28 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt und in Abb. 37 graphisch aufgetragen.

Messing und Rotguß. Die Messingplättchen wiesen im allgemeinen etwas stärkere Gewichtsabnahmen auf als die Rotgußplättchen. Ein Einfluß steigender Salzkonzentrationen

Digitized by Google

war nicht erkennbar. Der Angriff des Rotgusses war im allgemeinen etwas geringer als beim destillierten Wasser.

Eisen. Die Kurve der Gewichtsabnahmen zeigt mit steigenden Gehalten an Magnesiumsulfat stark ansteigende Tendenz. Bei Lösung Nr. 24 (0,1263 g $MgSO_4$) beträgt die Gewichtsabnahme der Eisenplättchen bereits das 6fache, bei Lösung Nr. 26 (0,6902 g $MgSO_4$) das 22fache und bei Lösung Nr. 32 (2,1480 g $MgSO_4$) das 45fache des Angriffs der Eisenplättchen in destilliertem Wasser.

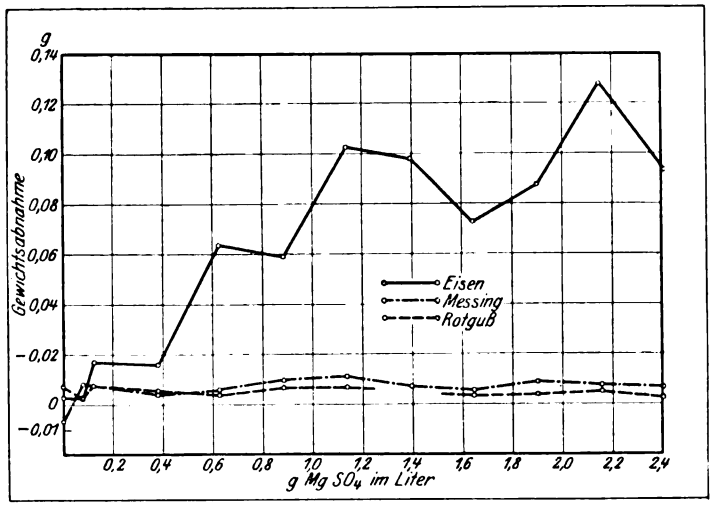


Abb. 37. Magnesiumsulfat im Dampfkessel.

4. Natriumsulfatlösungen im Dampfkessel.

In Tab. 29 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt und in Abb. 38 graphisch aufgetragen.

Messing und Rotguß. Die Messing- und Rotgußplättchen zeigten recht gleichmäßige, unerhebliche Gewichtsabnahmen. Ein Einfluß steigender Salzkonzentrationen war nicht festzustellen. Im allgemeinen wurden die Rotgußplättchen schwächer angegriffen als von destilliertem Wasser.

Eisen. Ebenso wie die Natriumchloridlösungen verhielten sich auch die Natriumsulfatlösungen dem Eisen gegenüber neutral. Der Gesamtmittelwert der Gewichtsabnahmen betrug 0,0055 g, er ist zwar etwas höher als der Mittelwert der Eisenplättchen im destillierten Wasser der gleichen Versuchsreihe (0,0030 g), kommt aber fast genau an den Mittelwert der ersten Versuchsreihe (0,0054 g in Tab. 25) heran.

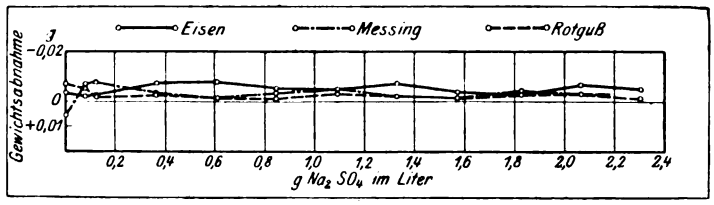


Abb. 38. Natriumsulfat im Dampfkessel.

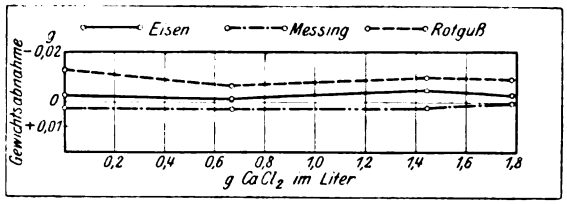


Abb. 39. Calciumchlorid im Dampfkessel.

5. Calciumchloridlösungen im Dampfkessel.

Die Ergebnisse sind in Tab. 30 zusammengestellt und in Abb. 39 graphisch aufgetragen.

Messing und Rotguß. Die Messingplättchen wiesen Gewichtszunahmen, die Rotgußplättchen Gewichtsabnahmen auf. Ein Einfluß steigender Konzentration war nicht zu erkennen.

Eisen. Ebenso wie Natriumchlorid und Natriumsulfat verhielt sich auch Calciumchlorid dem Eisen gegenüber völlig neutral.

Zu den Versuchen in reinen Salzlösungen ist, soweit Eisen in Frage kommt, noch folgendes zu sagen: Eisen wird durch Natriumchlorid, Natriumsulfat und Calciumchlorid im Dampfkessel

Digitized by Google

selbst bei 16 Atm. Druck, nicht angegriffen. Die geringen festgestellten Gewichtsabnahmen sind durch den im Kessel bereits vorhandenen bzw. durch den durch das Speisewasser neu zugeführten Sauerstoff- und (Kohlensäure-) Gehalt verursacht. Wenn es demnach technisch durchführbar wäre, dem Kessel nur völlig sauerstofffreies Wasser zuzuführen, so wäre ein Angriff des Eisens selbst bei Gegenwart erheblicher Mengen von Natrium- und Calciumsalzen nicht zu befürchten.

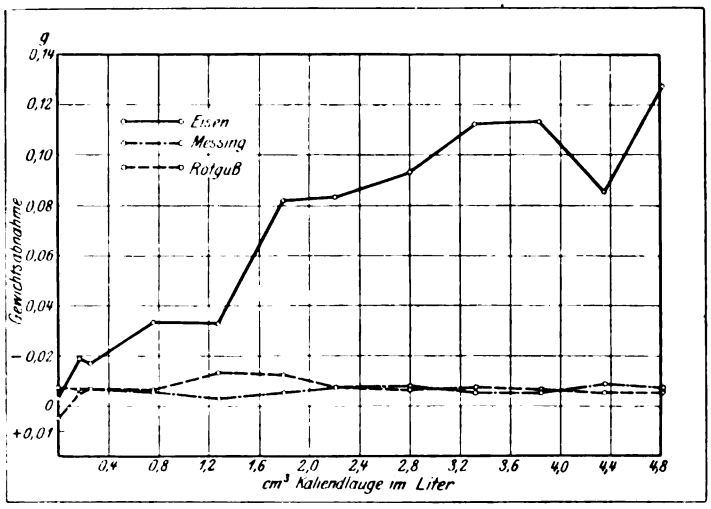


Abb. 40. Kaliendlaugen im Dampfkessel.

Ganz anders verhielten sich die Magnesiumsalze (Chloride und Sulfate) bei 16 Atm. im Dampfkessel. Der Angriff stieg mit steigendem Salzgehalt und erreichte schließlich ein Vielfaches des Angriffs im destillierten Wasser.

Der Grund hierfür liegt in der weitgehenden hydrolytischen Spaltung der Magnesiumsalze bei 16 Atm. Dampfdruck. Es kommt also zu der Wirkung des Sauerstoffs (Rostwirkung) auch noch die Wirkung der Hydrolyse (Abspaltung von Säure) hinzu. Die Versuche zeigen jedenfalls, daß reine Magnesiumsalzlösungen für den Dampfkessel gefährlich sind.

c) Angriffsversuche in Kessel II mit Salzgemischen und mit natürlichen Wassern.

1. Kaliendlaugen im Dampfkessel (Tabelle 5).

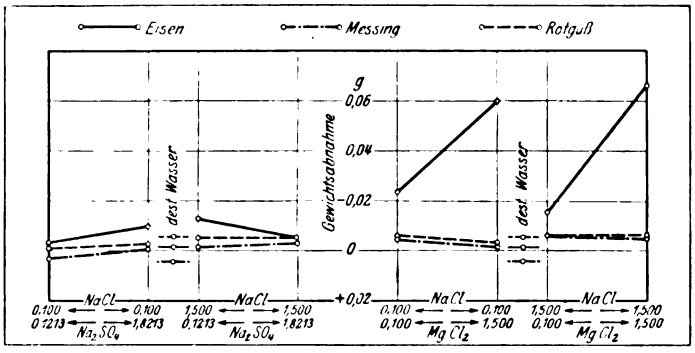


Abb. 41. Natriumchlorid + Natriumsulfat im Dampfkessel (Tabelle 32).

Abb. 42. Natriumchlorid + Magnesiumchlorid im Dampfkessel (Tabelle 32).

Die Ergebnisse sind in Tab. 31 zusammengestellt und in Abb. 40 graphisch aufgetragen.

Messing uud Rotguß. Beide Metalle zeigten nahezu die gleichen Gewichtsabnahmen wie Rotguß in destilliertem Wasser (Kessel I). Ein Einfluß des steigenden Gehaltes an Kaliendlauge war nicht erkennbar.

Eisen. Die Angriffskurve für Eisen zeigt mit steigendem Gehalt des Wassers an Endlauge stark ansteigende Tendenz. Der Verlauf der Kurve ist etwa der gleiche wie bei Magnesiumsulfat (Abb. 37). Das Eisen wird demnach von Kaliendlauge im Dampfkessel bei 16 Atm. Druck stark angegriffen, während bei Zimmertemperatur eine Verstärkung des Angriffs nicht festzustellen war. Die Erklärung für den starken Angriff ist auch hier in der hydrolytischen Spaltung der Magnesiumsalze zu suchen.

Digitized by Google

2. Salzgemische im Dampfkessel (Tabelle 6).

In Tab. 32 sind sämtliche Versuchsergebnisse zusammengestellt und in den Abb. 41—46 aufgetragen.

Messing und Rotguß verhielten sich auch bei den Salzgemischen ähnlich wie bei allen anderen Versuchen. Meist wurden die Messingplättchen, gelegentlich aber auch die Rotgußplättchen etwas stärker angegriffen. Eine Gesetzmäßigkeit war nicht zu erkennen. Im allgemeinen war der Angriff von ähnlicher Größenordnung wie beim destillierten Wasser.

Bezüglich des Angriffs der Eisenplättchen gilt folgendes:

α) Natriumchlorid + Natriumsulfat (Abb. 41).

Die Salzgemische der beiden Natriumsalze (Chloride und Sulfate) haben nur einen kaum erkennbaren Einfluß auf den Rostangriff des Eisens ausgeübt. Die gefundenen Gewichtsabnahmen liegen nur bei zwei Lösungen (Nr. 60 und 61) etwas über dem Höchstwert der Gewichtsabnahme des Eisens in destilliertem Wasser (s. Tab. 34). Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es sich hierbei nur um zufällige Schwankungen handelt, die bei Versuchen im Dampfkessel unvermeidlich sind.

β) Natriumchlorid + Magnesiumchlorid (Abb. 42).

Mit steigendem Gehalt an Magnesiumchlorid steigt der Angriff. Überwiegt aber das Natriumchlorid stark, so wird anscheinend die Hydrolyse des Magnesiumschlorids zurückgedrängt, der Angriff auf Eisen demnach verringert (Lösung Nr. 65). Bei gleich hohem Natrium- und Magnesiumchloridgehalt trat jedoch eher eine Verstärkung des Angriffs ein (Lösung Nr. 66).

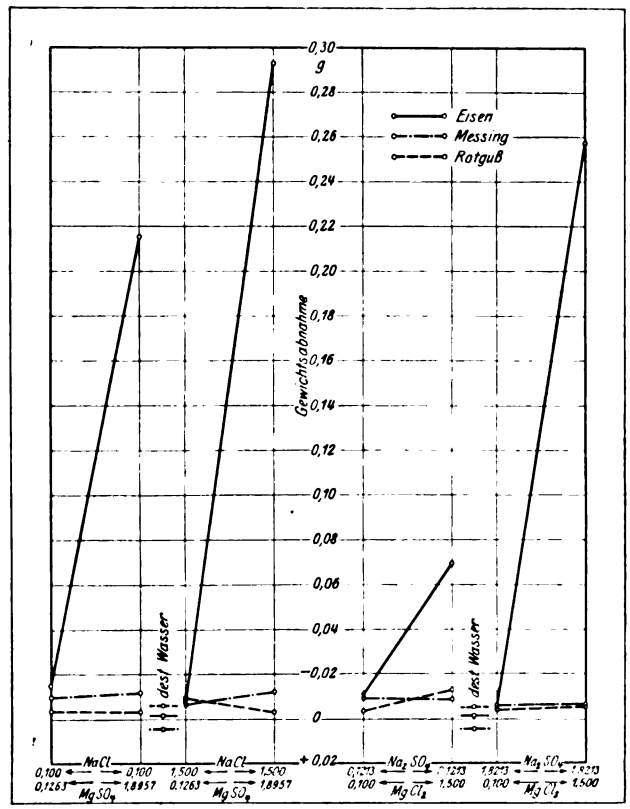


Abb. 43.
Natriumchlorid + Magnesiumsulfat im Dampfkessel (Tabelle 32).

Abb. 44.
Natriumsulfat + Magnesiumchlorid im Dampfkessel (Tabelle 32).

γ) Natriumchlorid + Magnesiumsulfat (Abb. 43).

Kleine Mengen von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat (Lösung Nr. 67) bedingten nur einen schwachen Angriff; bei starkem Überwiegen von Natriumchlorid war der Angriff noch schwächer, er näherte sich dem Wert für destilliertes Wasser. Hohe Gehalte von Magnesiumsulfat bedingten ein sehr starkes Ansteigen des Angriffs. Auffallend erscheint, daß bei gleichzeitig hohen Natriumchlorid- und hohem Magnesiumsulfatgehalt der Angriff am stärksten war (Lösung Nr. 70).

δ) Natriumsulfat + Magnesiumchlorid (Abb. 44).

Die Lösungen mit kleinem Natriumsulfat- und steigendem Magnesiumchloridgehalt (Nr. 71 und 72) verhielten sich wie die entsprechenden Lösungen von Natrium- und Magnesiumchlorid (Abb. 42). Starkes Überwiegen von Natriumsulfat (Nr. 73) drängt anscheinend die Hydrolyse

Digitized by Google

von wenig Magnesiumchlorid völlig zurück. Gleichzeitiges Vorhandensein von viel Natriumsulfat und viel Natriumchlorid ergab ebenso wie beim Versuch Nr. 70 sehr starken Angriff.

ε) Natriumsulfat + Magnesiumsulfat (Abb. 45).

Der Verlauf der Angriffskurven ist nahezu der gleiche wie bei den Lösungen von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat (Abb. 43). Mit steigender Menge von Magnesiumsulfat wuchs der Angriff und erreichte seinen Höchstwert bei Lösung 78 mit gleichzeitig hohem Gehalt an Natrium- und Magnesiumsulfat.

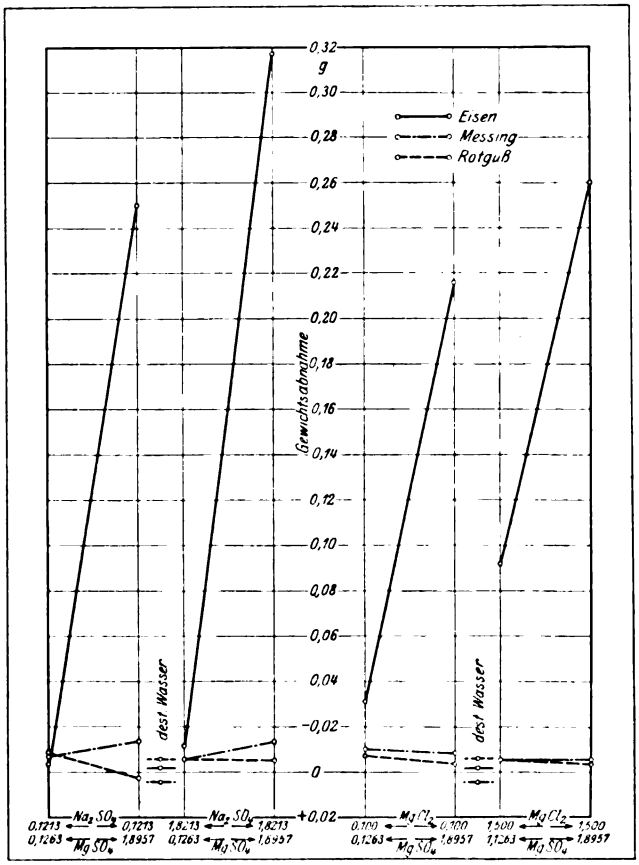


Abb. 45.
Natriumsulfat + Magnesiumsulfat im Dampfkessel (Tabelle 32).

Abb. 46.
Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat im Dampfkessel (Tabelle 32).

ζ) Magnesiumchlorid + Magnesiumsulfat (Abb. 46).

Schon bei der Lösung Nr. 79 mit sehr kleinen Gehalten an Magnesiumchlorid und Sulfat setzte hier, im Gegensatz zu den anderen Versuchen mit Salzgemischen (Abb. 42—45), ein deutlicher Angriff ein. Er wuchs mit steigender Salzkonzentration. Die Lösung Nr. 82 mit hohen Gehalten an Magnesiumchlorid und Sulfat ergab den stärksten Angriff auf Eisen, immerhin blieb er hinter dem durch Lösung Nr. 70 und 78 (Abb. 43 u. 45) bedingten Angriff noch etwas zurück[1]).

η) Natürliche Wässer im Dampfkessel (Tab. 7 u. 8).

Die erste Versuchsreihe mit Saale- und Luppewasser ungereinigt und nach zwei verschiedenen Verfahren gereinigt, wurde in genau der gleichen Weise durchgeführt wie alle anderen Versuche im Dampfkessel (16 Atm. und 114 Stunden Betriebsdauer).

In Tab. 33 (erste Versuchsreihe) sind die Ergebnisse zusammengestellt und in Abb. 47 aufgetragen. Wie Tab. 33 und Abb. 47 zeigen, haben weder die ungereinigten noch die nach den beiden Reinigungsverfahren (Kalk-Soda und Natronlauge-Soda) gereinigten Flußwässer einen merkbaren Angriff auf Messing, Rotguß und Eisen bewirkt. Die Gewichtsveränderungen liegen innerhalb der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen in Kessel I mit destilliertem Wasser. Dieses für den Angriff des Eisens zunächst auffallende Ergebnis wird verständlich, wenn man den im Verhältnis zu den anderen Salzen nur geringen Gehalt des ungereinigten Wassers an Magnesiumsalzen berücksichtigt (s. Tab. 7 u. 8). Die Versuche mit reinen Salzlösungen (Tab. 25, 26 u. 28) und mit Salzgemischen (Tab. 31 u. 32) haben zudem gezeigt, daß der Angriff geringer Mengen von Magnesiumsalzen an und für sich nur unerheblich ist und erst mit steigender Konzentration stark ansteigt und daß die Hydrolyse geringer Mengen von Magnesium-

[1]) Eine ausreichende Erklärung läßt sich hierfür zur Zeit noch nicht geben.

Digitized by Google

salzen bei Gegenwart von überwiegenden Mengen anderer (Neutral-) Salze anscheinend zurückgedrängt wird. Da das Nachspeisen mit destilliertem Wasser erfolgte, so konnte während des Versuchs keine Anreicherung des Kesselinhaltes an Magnesiumsalzen erfolgen. Auf den Blechen hatte sich außerdem eine ziemlich kräftige Schicht von Kesselstein abgeschieden, die ebenfalls einen gewissen Schutz bedingt.

Obige Erläuterungen geben eine ungezwungene Erklärung für die scheinbare Ungefährlichkeit der ungereinigten, durch Kaliendlaugen verunreinigten Flußwässer. Um festzustellen, wie sich ungereinigtes Wasser verhält, wenn für eine allmähliche Anreicherung der Salze durch Nachspeisen mit den im Kessel bereits befindlichen Wässern gesorgt wird, wurde eine zweite Versuchsreihe (s. Tab. 33) mit ungereinigtem und gereinigtem Saalewasser durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 480 Stunden.

Häufiges Dampfabblasen erforderte reichliche Nachspeisung. Insgesamt wurden 600 bis 700 l des betreffenden Wassers nachgespeist. In Tab. 33 (Zweite Versuchsreihe) sind die Ergebnisse zusammengestellt und in Abb. 47 graphisch aufgetragen.

Beim Öffnen der Kessel des Versuchs mit ungereinigtem Saalewasser zeigte es sich, daß die Kesselwandung mit einer etwa 0,5 mm starken Kesselsteinschicht bedeckt war, ebenso waren die Versuchsplättchen mit Kesselstein und mit Schlamm überzogen. Trotz dieses, einen gewissen Schutz bedingenden Überzuges war die Gewichtsabnahme der Eisenplättchen etwa dreimal so stark als im Kessel I mit destilliertem Wasser. Die Rotgußplättchen zeigten durchschnittliche Gewichtsabnahme wie die Eisenplättchen, sehr stark waren sie von destilliertem Wasser (Kessel I) angegriffen. Die Messingplättchen zeigten im Kessel II nur ganz unerhebliche Gewichtsabnahme, erheblich stärker im Kessel I (dest. Wasser).

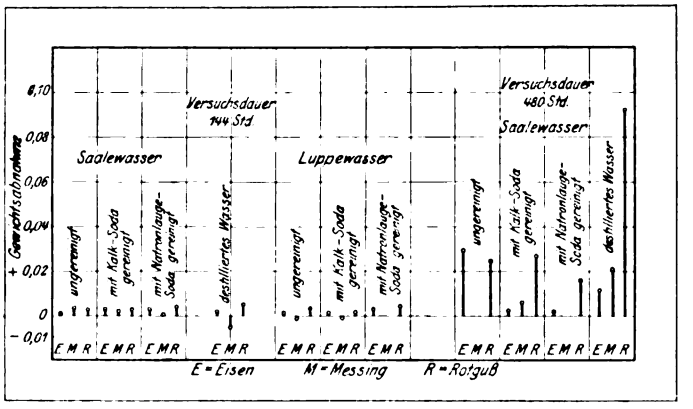


Abb. 47.
Natürliche Wässer im Dampfkessel (Tabelle 33).

Bei den Versuchen mit gereinigtem Saalewasser (Kalk-Soda und Natronlauge-Soda) zeigten die Eisenplättchen im Vergleich mit Kessel I (dest. Wasser) nur verschwindenden Angriff. Hier trat die Schutzwirkung des freien Alkalis deutlich in Erscheinung. Wie Ost[1]) gezeigt hat, kann die schädliche Wirkung der Magnesiumsalze auf Eisen durch einen hinreichenden Überschuß gelöster Carbonate von Calcium und Magnesium verhindert werden. Gewissermaßen wird auf diese Weise das Wasser im Kessel selbst durch die gegenseitige Einwirkung der gelösten Salze gereinigt. Die Rotgußplättchen zeigten wiederum erheblich stärkere Gewichtsabnahme als die Messingplättchen. Jedenfalls bestätigte dieser Dauerversuch bezüglich des Angriffs des Eisens voll die Ergebnisse der früheren Versuche mit reinen Salzlösungen und mit Salzgemischen. Er zeigte ebenfalls, daß mit steigendem Gehalt des Speisewassers an Magnesiumsalzen der Angriff des Eisens stark ansteigt.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

F. Ursache des starken Angriffs der Eisenplättchen im Dampfkessel bei Gegenwart von Magnesiumsalzen[1]).

Wiederholt ist bereits darauf hingewiesen, daß als Erklärung für den starken Angriff der Eisenplättchen im Dampfkessel bei Gegenwart von Magnesiumsalzen eine, mit der Konzentration zunehmende hydrolytische Spaltung der Magnesiumsalze anzunehmen ist, während die Natrium- und Calciumsalze unter den angewandten Versuchsbedingungen (16 Atm. Druck, etwa 202° C) keine Hydrolyse erleiden, also bei ihnen keine Abspaltung freier Säure eintritt.

Die hydrolytische Spaltung der Metallsalze starker Säuren hängt ab von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Metalls, und dieser ist bei Magnesium wesentlich schwächer ausgeprägt als bei Natrium oder Calcium. Anders ausgedrückt, Magnesiumhydroxyd ist im Vergleich zu Natriumhydroxyd oder Calciumhydroxyd eine schwächere Base, in geringerem Grade elektrolytisch dissoziiert:

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg(OH)^{\cdot} + (OH)' \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2\,(OH)' .$$

Infolgedessen macht sich in wässerigen Lösungen der Magnesiumsalze der Wettbewerb dieses Dissoziationsgleichgewichts (zunächst die zweite Stufe der Dissoziation)

$$Mg^{\cdot\cdot} + (OH)' \rightleftarrows (MgOH)^{\cdot}$$

mit der Ionisation des Wassers

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + (OH)'$$

geltend, indem die, durch die Addition dieser beiden Reaktionen sich ergebende Hydrolyse

$$Mg^{\cdot\cdot} + (OH)' + H_2O \leftrightarrows (MgOH)^{\cdot} + H^{\cdot} + (OH)' = Mg^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows (MgOH)^{\cdot} + H^{\cdot}$$

bis zu einem bestimmten, von Konzentration und Temperatur abhängigen Gleichgewicht verläuft. Dabei entstehen das Ion der basischen Magnesiumsalze $(MgOH)^{\cdot}$ und Wasserstoffion $H^{\cdot}$ in äquivalenter Menge, und sobald die Hydrolyse irgendwie erheblich ist, kann man die molare Konzentration dieser beiden Hydrolysenprodukte einander gleichsetzen:

$$[MgOH^{\cdot}] = [H^{\cdot}] .$$

Die Massenwirkungsgleichung lautet dann:

$$\frac{[MgOH^{\cdot}] \cdot [H^{\cdot}]}{[Mg^{\cdot\cdot}]} = \frac{[H^{\cdot}]^2}{[Mg^{\cdot\cdot}]} = K ,$$

wobei K die Hydrolysenkonstante bedeutet, oder, weil bei dem immer noch geringen, hier in Betracht kommenden Hydrolysengrade die unveränderten Mg-Ionen noch der Gesamtkonzentration des Magnesiumsalzes c nahezu gleichgesetzt werden können:

$$[H^{\cdot}]^2 = K \cdot c \qquad [H^{\cdot}] = \sqrt{K \cdot c} .$$

K, die Hydrolysenkonstante, setzt sich aus den Konstanten der obigen zwei einzelnen Dissoziationsgleichgewichte zusammen:

$[H^{\cdot}] \cdot [OH] = K_w$ (K_w = Ionisationskonstante des Wassers),

$\frac{[Mg^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']}{[MgOH^{\cdot}]} = K_2$ (K_2 = Dissoziationskonstante des Magnesiumhydroxyds in zweiter Stufe).

Durch Division der zweiten in die erste Gleichung ergibt sich:

[1]) Bei den folgenden theoretischen Betrachtungen wurden wir in dankenswerter Weise durch Herrn Dr. R. Nitsche (Materialprüfungsamt) unterstützt.

Digitized by Google

$$\frac{[MgOH^{\cdot}] \cdot [H^{\cdot}]}{[Mg^{\cdot\cdot}]} = \frac{K_w}{K_2}.$$

$\frac{[MgOH^{\cdot}] \cdot [H^{\cdot}]}{[Mg^{\cdot\cdot}]}$ ist aber $= K$.

Also $K = \frac{K_w}{K_2} \cdot K$ ist nun $= [H^{\cdot}]^2$.

Folglich $\frac{[H^{\cdot}]^2}{c} = \frac{K_w}{K_2}$.

Also $[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_w}{K_2} \cdot c}$.

So erhält man schließlich für den durch hydrolytische Spaltung der Magnesiumsalze entstehenden Säuregrad, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_w}{K_2} \cdot c}.$$

Nun ändern sich die Dissoziationskonstanten der meisten Säuren und Basen, also wahrscheinlich auch K_2, mit der Temperatur nur wenig, dagegen die Ionisationskonstante des Wassers äußerst stark. So beträgt in reinstem Wasser die Wasserstoffionenkonzentration $[H^{\cdot}] = \sqrt{K_w}$ bei 50° etwa dreimal so viel als bei 18°, und man kann auf thermodynamischem Wege schätzen, daß sie bei 200° etwa 150 mal so hoch ist als bei 18°. Im gleichen Verhältnis steigt Ceteris paribus auch die Hydrolyse der Magnesiumsalze, so daß es erklärlich erscheint, wenn Lösungen vom $MgCl_2$ oder $MgSO_4$, die bei gewöhnlicher Temperatur nur eben merklich sauer reagieren, im Dampfkessel bei etwa 200° wie starke Säuren wirken.

G. Zusammenfassung der Gesamtergebnisse.

I. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur.

a) Flüssigkeit in Ruhe.

1. Messing und Rotguß. Beide Metalle wurden innerhalb der gewählten Versuchsdauer von 30 Tagen, sowohl von reinen Salzlösungen wie auch von Salzgemischen nur unerheblich angegriffen. Im allgemeinen war der Angriff des Messings etwas stärker als der des Rotgusses. Ein deutlicher Einfluß der reinen Magnesiumsalze auf die Stärke des Angriffs war nicht festzustellen. Bei den Versuchen mit Kaliendlauge zeigte die Angriffskurve des Messings mit steigendem Gehalt des Wassers an Lauge schwache Neigung zum Ansteigen.

2. Eisen. Die Versuche haben einwandfrei ergeben, daß Eisen in nicht bewegten reinen Magnesiumsalzlösungen bis zu Konzentrationen, die etwa 112 deutschen Härtegraden entsprechen, ferner in wässerigen Lösungen von Kaliendlauge (bis zu 119 deutschen Härtegraden) sowie in Salzgemischen und in natürlichen Wässern, die durch Kaliendlauge verunreinigt waren, nicht nur nicht stärker, sondern eher etwas schwächer rostet als in Natriumchlorid, Calciumchlorid- oder Natriumsulfatlösungen ähnlicher Konzentrationen und in destilliertem Wasser.

Digitized by Google

b) Flüssigkeit bewegt.

1. Messing und Rotguß. Die Größenordnung des Angriffs war in bewegten Flüssigkeiten die gleiche wie in ruhenden. Auch hier war kein deutlicher Einfluß der reinen Magnesiumsalze auf die Stärke des Angriffs zu erkennen. Die Sulfate (Magnesium- sowie Natriumsulfat) griffen in bewegten Flüssigkeiten den Rotguß etwas stärker an als das Messing, während in ruhenden Flüssigkeiten durchgängig das Messing stärker angegriffen wurde.

Bei den Versuchen mit Kaliendlaugen zeigt insbesondere die Angriffskurve des Messings mit steigendem Gehalt an Endlauge steigende Tendenz.

2. Eisen. Ganz allgemein war der Rostangriff des Eisens in bewegten Flüssigkeiten stärker als in ruhenden[1]). In Übereinstimmung mit den Versuchen in ruhenden Flüssigkeiten zeigten auch die Versuche in bewegten Wässern, daß der Rostangriff des Eisens durch Magnesiumsalze (sowohl in reinen Salzlösungen wie auch in Salzgemischen) nicht verstärkt, sondern eher verringert wird.

Magnesiumsalze sind nach obigen Versuchen (bis zu Konzentrationen, die etwa 112 bzw. 119 deutschen Härtegraden entsprechen) bei gewöhnlicher Temperatur für Eisen als ungefährlich zu betrachten.

II. Versuche im Dampfkessel.

1. Messing und Rotguß. Innerhalb der gewählten Versuchsdauer (144 Betriebsstunden) war ein deutlicher Einfluß der Magnesiumsalze auf die Korrosion von Messing und Rotguß nicht festzustellen. Bei dem Dauerversuch (480 Betriebsstunden) wurden beide Metalle von destilliertem Wasser sogar erheblich stärker angegriffen als von ungereinigtem Saalewasser.

2. Eisen. Während die Salze des Natriums (Chloride und Sulfate) sowie des Calciums im Dampfkessel ohne jeden Einfluß auf den Angriff des Eisens waren, ergaben die Versuche mit magnesiumhaltigen Wässern einen mit steigender Konzentration an Magnesiumsalzen stark ansteigenden Angriff; er erreichte schließlich ein Vielfaches des Angriffs in destilliertem Wasser. Auch die Versuche mit ungereinigtem Saalewasser ergaben bei längerer Versuchsdauer einen mit steigendem Gehalt des Speisewassers an Magnesiumsalzen ansteigenden Angriff.

Die Erklärung hierfür ist in der hydrolytischen Spaltung der Magnesiumsalze bei hohen Temperaturen und Drucken zu suchen, während die Natrium- und Calciumsalze keine Hydrolyse (Abspaltung von Säure) erleiden.

Die Versuche haben einwandfrei ergeben, daß Magnesiumsalze für den Dampfkessel gefährlich sind. Die Gefahr wächst mit der allmählichen Anreicherung des Speisewassers an Magnesiumsalzen.

[1]) Die Erklärung hierfür ist S. 14 gegeben.

Digitized by Google

Tabelle 2.

Konzentrationen der Magnesiumchlorid-, Natriumchlorid-, Magnesiumsulfat- und Natriumsulfatlösungen.

Nr. der Lösung	Magnesiumchlorid			Nr. der Lösung	Natriumchlorid	Nr. der Lösung	Magnesiumsulfat			Nr. der Lösung	Natriumsulfat	
	$MgCl_2 + 6H_2O$ g im Liter	$MgCl_2$ g im Liter	deutsche Härtegrade		NaCl g im Liter		$MgSO_4 + 7H_2O$ g im Liter	$MgSO_4$ g im Liter	deutsche Härtegrade		$Na_2SO_4 + 10H_2O$ g im Liter	Na_2SO_4 g im Liter
1	0,1451	**0,068**	4,0°	12	**0,068**	23	0,1761	**0,0859**	4,0°	34	0,1869	**0,0824**
2	0,2133	**0,100**	5,9°	13	**0,100**	24	0,2589	**0,1263**	5,9°	35	0,2751	**0,1213**
3	0,6400	**0,300**	17,7°	14	**0,300**	25	0,7790	**0,3801**	17,8°	36	0,8260	**0,3643**
4	1,0666	**0,500**	29,5°	15	**0,500**	26	1,2915	**0,6302**	29,6°	37	1,3790	**0,6081**
5	1,4933	**0,700**	41,3°	16	**0,700**	27	1,8142	**0,8853**	41,5°	38	1,9250	**0,8489**
6	1,9200	**0,900**	53,1°	17	**0,900**	28	2,3268	**1,1355**	53,3°	39	2,4780	**1,0928**
7	2,3466	**1,100**	64,9°	18	**1,100**	29	2,8495	**1,3915**	65,3°	40	3,0240	**1,3336**
8	2,7837	**1,300**	76,7°	19	**1,300**	30	3,3661	**1,6426**	77,0°	41	3,5770	**1,5775**
9	3,2000	**1,500**	88,5°	20	**1,500**	31	3,8847	**1,8957**	88,9°	42	4,1300	**1,8213**
10	3,6326	**1,700**	100,3°	21	**1,700**	32	4,4014	**2,1480**	100,7°	43	4,6760	**2,0621**
11	4,0600	**1,900**	112,1°	22	**1,900**	33	4,9200	**2,4010**	112,6°	44	5,2290	**2,3060**

Tabelle 3. Konzentrationen der Calciumchloridlösungen.

Nr. der Lösung	I. Für Versuche bei gewöhnlicher Temperatur			Nr. der Lösung	II. Für Versuche im Dampfkessel		
	$CaCl_2 + 6H_2O$ g im Liter	$CaCl_2$ g im Liter	deutsche Härtegrade		$CaCl_2 + 6H_2O$ g im Liter	$CaCl_2$ g im Liter	deutsche Härtegrade
45	0,689	0,350	17,7°	45a	1,340	0,675	34,1°
46	2,068	1,050	53,0°	46a	2,822	1,455	73,5°
47	3,443	1,748	88,3°	47a	3,529	1,769	89,4°

Tabelle 4. Kaliendlauge: Analyse.

Äußere Beschaffenheit: klar, farblos.
Reaktion gegen Lackmus: schwach alkalisch.
Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° = 1,3156.

Magnesiumoxyd	MgO	13,27%	entsprechend	174,6 g	im Liter
Kaliumoxyd	K_2O	0,29%	„	3,8 g	„ „
Natriumoxyd	Na_2O	0,49%	„	6,5 g	„ „
Chlor	Cl	22,06%	„	290,2 g	„ „
Schwefelsäure	SO_3	2,14%	„	28,2 g	„ „

Aus diesen Zahlen läßt sich der Salzgehalt der Lauge etwa wie folgt berechnen:

Magnesiumchlorid	$MgCl_2$	29,63%	entsprechend	389,8 g	im Liter
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	2,18%	„	28,7 g	„ „
Kaliumsulfat	K_2SO_4	0,54%	„	7,1 g	„ „
Natriumsulfat	Na_2SO_4	0,78%	„	10,3 g	„ „
Basenüberschuß berechnet als	Na_2O	0,15%	„	2,0 g	„ „

Digitized by Google

Tabelle 5. Kaliendlauge: Verdünnungsgrade.

Nr. der Lösung	Kaliendlauge (Tabelle 4) ccm im Liter	Entsprechend g $MgCl_2$ g $MgSO_4$ im Liter	Entsprechend g MgO im Liter	Deutsche Härtegrade
48	0,1744	0,0680 $MgCl_2$ 0,0050 $MgSO_4$	0,0304	4,3°
49	0,2564	0,0999 $MgCl_2$ 0,0073 $MgSO_4$	0,0448	6,3°
50	0,7692	0,2998 $MgCl_2$ 0,0220 $MgSO_4$	0,1343	18,8°
51	1,2820	0,4997 $MgCl_2$ 0,0368 $MgSO_4$	0,2238	31,3°
52	1,7948	0,6996 $MgCl_2$ 0,0515 $MgSO_4$	0,3134	43,9°
53	2,3076	0,8995 $MgCl_2$ 0,0655 $MgSO_4$	0,4029	56,4°
54	2,8204	1,0994 $MgCl_2$ 0,0809 $MgSO_4$	0,4924	68,9°
55	3,3332	1,2993 $MgCl_2$ 0,0957 $MgSO_4$	0,5820	81,5°
56	3,8460	1,4992 $MgCl_2$ 0,1104 $MgSO_4$	0,6705	93,9°
57	4,3588	1,6991 $MgCl_2$ 0,1251 $MgSO_4$	0,7610	106,5°
58	4,8716	1,8990 $MgCl_2$ 0,1398 $MgSO_4$	0,8505	119,1°

Tabelle 6. Salzgemische.

Nr. der Lösung	Lösungen (Tabelle 2)	g im Liter (Tabelle 2)	Deutsche Härtegrade
59	NaCl -Lösung Nr. 13 Na_2SO_4- „ Nr. 35 =	0,100 g NaCl 0,1213 g Na_2SO_4	—
60	NaCl -Lösung Nr. 13 Na_2SO_4- „ Nr. 42 =	0,100 g NaCl 1,8213 g Na_2SO_4	—
61	NaCl -Lösung Nr. 20 Na_2SO_4- „ Nr. 35 =	1,500 g NaCl 0,1213 g Na_2SO_4	—
62	NaCl -Lösung Nr. 20 Na_2SO_4- „ Nr. 42 =	1,500 g NaCl 1,8213 g Na_2SO_4	—
63	NaCl -Lösung Nr. 13 $MgCl_2$ - „ Nr. 2 =	0,100 g NaCl 0,100 g $MgCl_2$	5,9°
64	NaCl -Lösung Nr. 13 $MgCl_2$ - „ Nr. 9 =	0,100 g NaCl 1,500 g $MgCl_2$	88,5°
65	NaCl -Lösung Nr. 20 $MgCl_2$ - „ Nr. 2 =	1,500 g NaCl 0,100 g $MgCl_2$	5,9°
66	NaCl -Lösung Nr. 20 $MgCl_2$ - „ Nr. 9 =	1,500 g NaCl 1,500 g $MgCl_2$	88,5°

Digitized by Google

Tabelle 6 (Fortsetzung). Salzgemische.

Nr. der Lösung	Lösungen (Tabelle 2)		g im Liter (Tabelle 2)	Deutsche Härtegrade
67	NaCl -Lösung Nr. 13 $MgSO_4$ - „ Nr. 24	=	0,100 g NaCl 0,1263 g $MgSO_4$	5,9°
68	NaCl -Lösung Nr. 13 $MgSO_4$ - „ Nr. 31	=	0,100 g NaCl 1,8957 g $MgSO_4$	88,9°
69	NaCl -Lösung Nr. 20 $MgSO_4$ - „ Nr. 24	=	1,500 g NaCl 0,1263 g $MgSO_4$	5,9°
70	NaCl -Lösung Nr. 20 $MgSO_4$ - „ Nr. 31	=	1,500 g NaCl 1,8957 g $MgSO_4$	88,9°
71	Na_2SO_4-Lösung Nr. 35 $MgCl_2$ - „ Nr. 2	=	0,1213 g Na_2SO_4 0,100 g $MgCl_2$	5,9°
72	Na_2SO_4-Lösung Nr. 35 $MgCl_2$ - „ Nr. 9	=	0,1213 g Na_2SO_4 1,500 g $MgCl_2$	88,5°
73	Na_2SO_4-Lösung Nr. 42 $MgCl_2$ - „ Nr. 2	=	1,8213 g Na_2SO_4 0,100 g $MgCl_2$	5,9°
74	Na_2SO_4-Lösung Nr. 42 $MgCl_2$ - „ Nr. 9	=	1,8213 g Na_2SO_4 1,500 g $MgCl_2$	88,5°
75	Na_2SO_4-Lösung Nr. 35 $MgSO_4$ - „ Nr. 24	=	0,1213 g Na_2SO_4 0,1263 g $MgSO_4$	5,9°
76	Na_2SO_4-Lösung Nr. 35 $MgSO_4$ - „ Nr. 31	=	0,1213 g Na_2SO_4 1,8957 g $MgSO_4$	88,9°
77	Na_2SO_4-Lösung Nr. 42 $MgSO_4$ - „ Nr. 24	=	1,8213 g Na_2SO_4 0,1263 g $MgSO_4$	5,9°
78	Na_2SO_4-Lösung Nr. 42 $MgSO_4$ - „ Nr. 31	=	1,8213 g Na_2SO_4 1,8957 g $MgSO_4$	88,9°
79	$MgCl_2$ -Lösung Nr. 2 $MgSO_4$ - „ Nr. 24	=	0,100 g $MgCl_2$ 0,1263 g $MgSO_4$	11,8°
80	$MgCl_2$ -Lösung Nr. 2 $MgSO_4$ - „ Nr. 31	=	0,100 g $MgCl_2$ 1,8957 g $MgSO_4$	94,8°
81	$MgCl_2$ -Lösung Nr. 9 $MgSO_4$ - „ Nr. 24	=	1,500 g $MgCl_2$ 0,1263 g $MgSO_4$	94,4°
82	$MgCl_2$ -Lösung Nr. 9 $MgSO_4$ - „ Nr. 31	=	1,500 g $MgCl_2$ 1,8957 g $MgSO_4$	177,4°

Tabelle 7. Saalewasser (erste Entnahme).

Saalewasser (erste Entnahme)	Nr. 83 ungereinigt mg im Liter	Nr. 84 mit Kalk-Soda gereinigt mg im Liter	Nr. 85 mit Natronlauge-Soda gereinigt mg im Liter
Abdampfrückstand	967	—	—
Glührückstand	707	—	—
Chlor (Cl)	142	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Schwefelsäure (SO_3)	200,6	—	—
Kalk (CaO)	180,9	—	—
Magnesia (MgO)	67,0	—	—
Gesamthärte	27,9°	7,9°	0,8°
Temp. Härte	10,4°	—	—

Digitized by Google

Saalewasser (zweite Entnahme).

Saalewasser (zweite Entnahme)	Nr. 83a ungereinigt mg im Liter	Nr. 84a mit Kalk-Soda gereinigt mg im Liter	Nr. 85a mit Natronlauge-Soda gereinigt mg im Liter
Abdampfrückstand	952	1463	1111
Glührückstand	762	1385	1079
Chlor (Cl)	220	270	237
Schwefelsäure (SO_3)	229	324	241
Kalk (CaO)	158,5	2,8	Spuren
Magnesia (MgO)	78,9	5,1	„
Ammoniak (NH_3)	0,1	Spuren	„
Eisen (Fe)	—	—	0,5
Gesamthärte	26,9°	1,0°	0°
Temp. Härte	7,0°	—	—
Alkalinität:		ccm $\frac{n}{10}$ HCl in 100 ccm Wasser	
Phenolphthalein	—	5,0	1,2
Methylorange	—	2,4	2,2

Tabelle 8. Luppewasser.

Luppewasser	Nr. 86 ungereinigt mg im Liter	Nr. 87 mit Kalk-Soda gereinigt mg im Liter	Nr. 88 mit Natronlauge-Soda gereinigt mg im Liter
Abdampfrückstand	435	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Chlor (Cl)	53,3	„ „	„ „
Schwefelsäure (SO_3)	92,0	„ „	„ „
Freie Kohlensäure (CO_2)	4,4	„ „	„ „
Kalk (CaO)	81,3	46,3	5,6
Magnesia (MgO)	31,5	6,2	2,9
Gesamthärte	12,5°	5,5°	1,0°
Temp. Härte	7,0°	—	—

Tabelle 9. Angriffsversuche mit Magnesiumchloridlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 3.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

Nr. der Lösung	$MgCl_2$ g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
0	destilliertes Wasser	0,1501 0,1482	**0,1492**	0,0019 0,0016	**0,0018**	0,0079 0,0074	**0,0077**
1	0,068	0,1674 0,1657	**0,1666**	0,0033 0,0032	**0,0033**	0,0122 0,0095	**0,0109**
2	0,100	0,1631 0,1649	**0,1640**	0,0033 0,0028	**0,0031**	0,0095 0,0092	**0,0094**
3	0,300	0,1542 0,1500	**0,1521**	0,0050 0,0063	**0,0057**	0,0188 0,0109	**0,0149**

[1]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 15° (Januar, Februar 1922).

Digitized by Google

Tabelle 9 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Magnesiumchloridlösungen.

Nr. der Lösung	$MgCl_2$ g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
4	0,500	0,1425 0,1494	**0,1460**	0,0066 0,0059	**0,0063**	0,0105 0,0103	**0,0104**
5	0,700	0,1505 0,1514	**0,1510**	0,0076 0,0066	**0,0071**	0,0134 0,0093	**0,0114**
6	0,900	0,1400 0,1378	**0,1389**	0,0078 0,0093	**0,0086**	0,0144 0,0126	**0,0135**
7	1,100	0,1400 0,1361	**0,1381**	0,0097 0,0082	**0,0090**	0,0089 0,0122	**0,0106**
8	1,300	0,1450 0,1408	**0,1429**	0,0049 0,0082	**0,0066**	0,0099 0,0064	**0,0082**
9	1,500	0,1382 0,1364	**0,1373**	0,0088 0,0086	**0,0087**	0,0053 0,0066	**0,0060**
10	1,700	0,1329 0,1302	**0,1316**	0,0070 0,0072	**0,0071**	0,0095 0,0150	**0,0123**
11	1,900	0,1448 0,1362	**0,1405**	0,0091 0,0092	**0,0092**	0,0047 0,0026	**0,0037**

Tabelle 10. Angriffsversuche mit Natriumchloridlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 4.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

	NaCl						
0	0	0,1672 0,1665	**0,1669**	0,0028 0,0025	**0,0027**	0,0032 0,0025	**0,0029**
12	0,068	0,1711 0,1657	**0,1684**	0,0048 0,0048	**0,0048**	0,0143 0,0172	**0,0158**
13	0,100	0,2102 0,1965	**0,2034**	0,0041 0,0036	**0,0039**	0,0066 0,0071	**0,0069**
14	0,300	0,1821 0,1740	**0,1781**	0,0035 0,0030	**0,0033**	0,0134 0,0134	**0,0134**
15	0,500	0,1996 0,1910	**0,1953**	0,0029 0,0033	**0,0031**	0,0098 0,0120	**0,0109**
16	0,700	0,1757 0,1843	**0,1800**	0,0049 0,0048	**0,0049**	0,0091 0,0095	**0,0093**
17	0,900	0,1738 0,1678	**0,1708**	0,0038 0,0040	**0,0039**	0,0135 0,0073	**0,0104**
18	1,100	0,1808 0,1600	**0,1704**	0,0073 0,0087	**0,0080**	0,0062 0,0029	**0,0046**
19	1,300	0,1889 0,1887	**0,1888**	0,0064 0,0082	**0,0073**	0,0075 0,0075	**0,0075**
20	1,500	0,1968 0,1803	**0,1886**	0,0079 0,0076	**0,0078**	0,0068 0,0023	**0,0046**

[1]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 17° (April, Mai 1922).

Digitized by Google

Tabelle 10 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Natriumchloridlösungen.

Nr. der Lösung	NaCl g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
21	1,700	0,1797 0,1864	**0,1831**	0,0095 0,0085	**0,0090**	0,0058 0,0067	**0,0063**
22	1,900	0,1968 0,1886	**0,1927**	0,0077 0,0089	**0,0083**	0,0036 0,0033	**0,0035**

Tabelle 11. Angriffsversuche mit Magnesiumsulfatlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 5.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

	$MgSO_4$						
0	0	0,1774 0,1681	**0,1728**	0,0023 0,0018	**0,0021**	0,0036 0,0030	**0,0033**
23	0,0859	0,1653 0,1722	**0,1688**	0,0023 0,0025	**0,0024**	0,0029 0,0022	**0,0026**
24	0,1263	0,1529 0,1655	**0,1592**	0,0026 0,0029	**0,0028**	0,0032 0,0030	**0,0031**
25	0,3801	0,1515 0,1385	**0,1450**	0,0046 0,0043	**0,0045**	0,0025 0,0027	**0,0026**
26	0,6302	0,1434 0,1415	**0,1425**	0,0046 0,0048	**0,0047**	0,0031 0,0020	**0,0026**
27	0,8853	0,1325 0,1400	**0,1363**	0,0052 0,0049	**0,0051**	0,0027 0,0029	**0,0028**
28	1,1355	0,1394 0,1337	**0,1366**	0,0048 0,0050	**0,0049**	0,0024 0,0023	**0,0024**
29	1,3915	0,1308 0,1327	**0,1318**	0,0054 0,0057	**0,0056**	0,0026 0,0024	**0,0025**
30	1,6426	0,1336 0,1420	**0,1378**	0,0048 0,0051	**0,0050**	0,0024 0,0023	**0,0024**
31	1,8957	0,1341 0,1302	**0,1322**	0,0050 0,0054	**0,0052**	0,0022 0,0019	**0,0021**
32	2,1480	0,1301 0,1346	**0,1324**	0,0061 0,0062	**0,0062**	0,0024 0,0025	**0,0025**
33	2,4010	0,1421 0,1305	**0,1363**	0,0052 0,0058	**0,0055**	0,0025 0,0023	**0,0024**

Tabelle 12. Angriffsversuche mit Natriumsulfatlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 6.)

Temperatur: Zimmerwärme[2]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

	Na_2SO_4						
0	0	0,1503 0,1586	**0,1545**	0,0029 0,0029	**0,0029**	0,0032 0,0025	**0,0029**
34	0,0824	0,1609 0,1565	**0,1587**	0,0032 0,0026	**0,0029**	0,0034 0,0029	**0,0032**
35	0,1213	0,1654 0,1775	**0,1715**	0,0031 0,0038	**0,0035**	0,0031 0,0025	**0,0028**

[1]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 17,5° (August/September 1922).
[2]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 16° (Mai/Juni 1923).

Digitized by Google

Tabelle 12 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Natriumsulfatlösungen.

Nr. der Lösung	Na_2SO_4 g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Mittel g
36	0,3643	0,1583 0,1663	**0,1623**	0,0042 0,0042	**0,0042**	0,0029 0,0024	**0,0027**
37	0,6081	0,1661 0,1658	**0,1660**	0,0024 0,0040	**0,0032**	0,0028 0,0021	**0,0025**
38	0,8489	0,1813 0,1689	**0,1751**	0,0040 0,0045	**0,0043**	0,0026 0,0028	**0,0027**
39	1,0928	0,1728 0,1579	**0,1654**	0,0046 0,0037	**0,0042**	0,0026 0,0023	**0,0025**
40	1,3336	0,1647 0,1667	**0,1657**	0,0048 0,0043	**0,0046**	0,0027 0,0027	**0,0027**
41	1,5775	0,1508 0,1670	**0,1589**	0,0048 0,0047	**0,0048**	0,0021 0,0022	**0,0022**
42	1,8213	0,1596 0,1667	**0,1632**	0,0038 0,0049	**0,0044**	0,0025 0,0020	**0,0023**
43	2,0621	0,1795 0,1793	**0,1794**	0,0056 0,0053	**0,0055**	0,0025 0,0020	**0,0023**
44	2,3060	0,1726 0,1744	**0,1735**	0,0051 0,0052	**0,0052**	0,0021 0,0025	**0,0023**

Tabelle 13. Angriffsversuche mit Calciumchloridlösungen. (Siehe Tabelle 3 und Abb. 7.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

	$CaCl_2$						
0	0	0,1715 0,1783	**0,1749**	0,0028 0,0020	**0,0024**	0,0034 0,0040	**0,0037**
45	0,350	0,1646 0,1761	**0,1704**	0,0038 0,0038	**0,0038**	0,0024 0,0012	**0,0018**
46	1,050	0,1936 0,1735	**0,1836**	0,0069 0,0060	**0,0065**	0,0030 0,0022	**0,0026**
47	1,748	0,1972 0,1802	**0,1887**	0,0067 0,0074	**0,0071**	0,0034 0,0012	**0,0023**

Tabelle 14. Angriffsversuche mit Kaliendlaugen. (Siehe Tabelle 5 und Abb. 8).

Temperatur: Zimmerwärme[2]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

	Kaliendlauge ccm im Liter						
0	0	0,1790 0,1766	**0,1778**	0,0018 0,0035	**0,0027**	0,0035 0,0009	**0,0022**
48	0,1744	0,1665 0,1626	**0,1646**	0,0022 0,0023	**0,0023**	0,0007 0,0002	**0,0005**
49	0,2564	0,1782 0,1656	**0,1719**	0,0025 0,0026	**0,0026**	0,0012 0,0008	**0,0010**
50	0,7692	0,1545 0,1582	**0,1564**	0,0032 0,0028	**0,0030**	0,0000 + 0,0006	+ **0,0003**

[1]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 17,5° (November/Dezember 1924).

[2]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 18° (Juli/August 1923).

Digitized by Google

Tabelle 14 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Kaliendlaugen.

Nr. der Lösung	Kaliendlauge ccm im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
51	1,2820	0,1425 0,1446	**0,1436**	0,0032 0,0030	**0,0031**	+ 0,0001 + 0,0012	+ **0,0007**
52	1,7948	0,1369 0,1498	**0,1434**	0,0036 0,0038	**0,0037**	+ 0,0009 0,0002	+ **0,0004**
53	2,3076	0,1461 0,1534	**0,1498**	0,0042 0,0039	**0,0041**	+ 0,0007 + 0,0021	+ **0,0014**
54	2,8204	0,1445 0,1551	**0,1498**	0,0049 0,0047	**0,0048**	+ 0,0003 + 0,0020	+ **0,0012**
55	3,3332	0,1488 0,1500	**0,1494**	0,0045 0,0047	**0,0046**	+ 0,0007 + 0,0006	+ **0,0007**
56	3,8460	0,1452 0,1434	**0,1443**	0,0059 0,0053	**0,0056**	+ 0,0004 0,0014	**0,0005**
57	4,3588	0,1597 0,1412	**0,1505**	0,0069 0,0066	**0,0068**	0,0021 0,0044	**0,0033**
58	4,8716	0,1574 0,1392	**0,1483**	0,0077 0,0083	**0,0080**	0,0019 + 0,0002	**0,0009**

Tabelle 15. Angriffsversuche mit Salzgemischen. (Siehe Tabelle 6 und Abb. 9 bis 14.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

	Salze g im Liter						
0	0	0,1688 0,1494	**0,1591**	—	—	—	—
59	0,100 NaCl 0,1213 Na_2SO_4	0,1639 0,1556	**0,1598**	0,0016 0,0037	**0,0027**	0,0019 0,0016	**0,0018**
60	0,100 NaCl 1,8213 Na_2SO_4	0,1563 0,1597	**0,1580**	0,0025 0,0046	**0,0036**	0,0022 0,0018	**0,0020**
61	1,500 NaCl 0,1213 Na_2SO_4	0,1743 0,1776	**0,1760**	0,0031 0,0032	**0,0032**	0,0014 0,0014	**0,0014**
62	1,500 NaCl 1,8213 Na_2SO_4	0,1663 0,1646	**0,1655**	0,0062 0,0059	**0,0061**	0,0014 0,0016	**0,0015**
63	0,100 NaCl 0,100 $MgCl_2$	0,1745 0,1750	**0,1748**	0,0041 0,0043	**0,0042**	0,0016 0,0017	**0,0017**
64	0,100 NaCl 1,500 $MgCl_2$	0,1367 0,1447	**0,1407**	0,0070 0,0069	**0,0070**	0,0045 0,0030	**0,0038**
65	1,500 NaCl 0,100 $MgCl_2$	0,1732 0,1722	**0,1727**	0,0051 0,0051	**0,0051**	0,0023 0,0029	**0,0026**
66	1,500 NaCl 1,500 $MgCl_2$	0,1684 0,1496	**0,1590**	0,0083 0,0088	**0,0086**	0,0034 0,0066	**0,0050**
67	0,100 NaCl 0,1263 $MgSO_4$	0,1628 0,1540	**0,1584**	0,0040 0,0039	**0,0040**	0,0015 0,0015	**0,0015**
68	0,100 NaCl 1,8957 $MgSO_4$	0,1325 0,1317	**0,1321**	0,0030 0,0051	**0,0041**	0,0015 0,0018	**0,0017**

[1]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 16° (Januar/Februar 1924).

Digitized by Google

Tabelle 15 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Salzgemischen.

Nr. der Lösung	Salze g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
69	1,500 NaCl 0,1263 $MgSO_4$	0,1588 0,1597	**0,1593**	0,0058 0,0056	**0,0057**	0,0011 0,0009	**0,0010**
70	1,500 NaCl 1,8957 $MgSO_4$	0,1207 0,1213	**0,1210**	0,0074 0,0070	**0,0072**	0,0011 0,0001	**0,0006**
71	0,1213 Na_2SO_4 0,100 $MgCl_2$	0,1659 1,1631	**0,1645**	0,0042 0,0024	**0,0033**	0,0017 0,0016	**0,0017**
72	0,1213 Na_2SO_4 1,500 $MgCl_2$	0,1710 0,1675	**0,1693**	0,0090 0,0081	**0,0086**	0,0009 0,0006	**0,0008**
73	1,8213 Na_2SO_4 0,100 $MgCl_2$	0,1773 0,1710	**0,1742**	0,0066 0,0059	**0,0063**	0,0032 0,0020	**0,0026**
74	1,8213 Na_2SO_4 1,500 $MgCl_2$	0,1725 0,1709	**0,1717**	0,0077 0,0081	**0,0079**	0,0008 0,0005	**0,0007**
75	0,1213 Na_2SO_4 0,1263 $MgSO_4$	0,1692 0,1690	**0,1691**	0,0038 0,0040	**0,0039**	0,0040 0,0036	**0,0038**
76	0,1213 Na_2SO_4 1,8957 $MgSO_4$	0,1525 0,1482	**0,1504**	0,0055 0,0055	**0,0055**	0,0040 0,0040	**0,0040**
77	1,8213 Na_2SO_4 0,1263 $MgSO_4$	0,1705 0,1576	**0,1641**	0,0060 0,0065	**0,0063**	0,0046 0,0049	**0,0047**
78	1,8213 Na_2SO_4 1,8957 $MgSO_4$	0,1482 0,1498	**0,1490**	0,0081 0,0075	**0,0078**	0,0044 0,0043	**0,0044**
79	0,100 $MgCl_2$ 0,1263 $MgSO_4$	0,1576 0,1476	**0,1526**	0,0026 0,0030	**0,0028**	0,0030 0,0036	**0,0033**
80	0,100 $MgCl_2$ 1,8957 $MgSO_4$	0,1261 0,1210	**0,1236**	0,0047 0,0050	**0,0049**	0,0022 0,0014	**0,0018**
81	1,500 $MgCl_2$ 0,1263 $MgSO_4$	0,1052 0,1389	**0,1221**	0,0085 0,0079	**0,0082**	0,0012 0,0012	**0,0012**
82	1,500 $MgCl_2$ 1,8957 $MgSO_4$	0,1243 0,1244	**0,1244**	0,0075 0,0073	**0,0074**	0,0036 0,0036	**0,0036**

Tabelle 16. Angriffsversuche mit verschiedenen Wässern. (Siehe Tabelle 7 und 8 und Abb. 15.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit in Ruhe. Versuchsdauer: 30 Tage.

	Art des Wassers						
0	destilliertes Wasser	0,1790 0,1759	**0,1775**	—	—	—	—
83	Saalewasser (ungereinigt)	0,1126 0,1233	**[0,1180]**[2])	0,0036 0,0038	**0,0037**	0,0023 0,0022	**0,0023**
84	Saalewasser mit Kalk-Soda gereinigt	0,1919 0,1867	**0,1893**	0,0049 0,0045	**0,0047**	0,0027 0,0027	**0,0027**
85	Saalewasser mit Natronl.-Soda gereinigt	0,2057 0,2022	**0,2040**	0,0030 0,0031	**0,0031**	0,0032 0,0035	**0,0034**

[1]) Die durchschnittliche Zimmertemperatur betrug etwa 18° (Juli 1923).

[2]) Auf den Blechen hatten sich harte, kalkhaltige Ablagerungen gebildet, die sich nur schwer entfernen ließen. Der Wert ist daher in Klammern gesetzt.

Digitized by Google

Tabelle 16 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit verschiedenen Wässern.

Nr. der Lösung	Art des Wassers	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtsabnahme		Rotguß Gewichtsabnahme	
		Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g
86	Luppewasser (ungereinigt)	0,1611 0,1644	**0,1628**	0,0018 0,0020	**0,0019**	0,0007 0,0004	**0,0006**
87	Luppewasser mit Kalk-Soda gereinigt	0,1679 0,1636	**0,1658**	0,0029 0,0028	**0,0029**	0,0018 0,0015	**0,0017**
88	Luppew. mit Natronlauge-Soda gereinigt	0,2058 0,2273	**0,2166**	0,0011 0,0009	**0,0010**	0,0004 0,0004	**0,0004**

Tabelle 17. Angriffsversuche mit Magnesiumchloridlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 18.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit bewegt. Versuchsdauer: 30 Tage.

	$MgCl_2$ g im Liter						
0	0	0,2810 0,2923	**0,2867**	0,0023 0,0026	**0,0025**	0,0058 0,0075	**0,0067**
1	0,068	0,5090 0,4933	**0,5012**	0,0033 0,0036	**0,0035**	0,0128 0,0115	**0,0122**
2	0,100	0,4970 0,5020	**0,4995**	0,0036 0,0023	**0,0030**	0,0120 0,0135	**0,0128**
3	0,300	0,5291 0,5326	**0,5309**	0,0055 0,0050	**0,0053**	0,0118 0,0134	**0,0126**
4	0,500	0,5517 0,6700	**0,6109**	0,0065 0,0061	**0,0063**	0,0125 0,0070	**0,0098**
5	0,700	0,5116 0,4382	**0,4749**	0,0083 0,0079	**0,0081**	0,0037 0,0086	**0,0062**
6	0,900	0,4748 0,4701	**0,4725**	0,0079 0,0085	**0,0082**	0,0125 0,0120	**0,0123**
7	1,100	0,4385 0,4344	**0,4365**	0,0082 0,0081	**0,0082**	0,0104 0,0076	**0,0090**
8	1,300	0,4296 0,4738	**0,4518**	0,0075 0,0084	**0,0080**	0,0089 0,0105	**0,0097**
9	1,500	0,4581 0,5202	**0,4892**	0,0094 0,0090	**0,0092**	0,0086 0,0068	**0,0077**
10	1,700	0,3449 0,3619	**0,3534**	0,0096 0,0108	**0,0102**	0,0099 0,0092	**0,0096**
11	1,900	0,3972 0,4278	**0,4125**	0,0081 0,0086	**0,0084**	0,0099 0,0082	**0,0091**

Tabelle 18. Angriffsversuche mit Natriumchloridlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 19.)

Temperatur: Zimmerwärme[2]). Flüssigkeit bewegt. Versuchsdauer: 30 Tage.

	NaCl						
0	0	0,3817 0,3799	**0,3808**	0,0073 0,0067	**0,0070**	0,0147 0,0171	**0,0159**
12	0,068	0,5360 0,6742	**0,6051**	0,0048 0,0066	**0,0057**	0,0189 0,0170	**0,0180**

[1]) Wie bei Tabelle 9. [2]) Wie Tabelle bei 10.

Digitized by Google

Tabelle 18 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Natriumchloridlösungen.

Nr. der Lösung	NaCl g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
13	0,100	0,5978 0,6472	**0,6225**	0,0062 0,0053	**0,0058**	0,0138 0,0138	**0,0138**
14	0,300	0,5979 0,6226	**0,6103**	0,0067 0,0065	**0,0066**	0,0161 0,0188	**0,0175**
15	0,500	0,5758 0,6857	**0,6308**	0,0074 0,0072	**0,0073**	0,0213 0,0225	**0,0219**
16	0,700	0,6859 0,6500	**0,6680**	0,0095 0,0084	**0,0090**	0,0124 0,0094	**0,0109**
17	0,900	0,6284 0,6406	**0,6345**	0,0099 0,0106	**0,0103**	0,0147 0,0084	**0,0116**
18	1,100	0,7812 0,8140	**0,7976**	0,0044 0,0090	**0,0067**	0,0125 0,0137	**0,0131**
19	1,300	0,6780 0,7575	**0,7178**	0,0147 0,0117	**0,0132**	0,0237 0,0250	**0,0244**
20	1,500	0,8246 0,8205	**0,8226**	0,0113 0,0102	**0,0108**	0,0134 0,0099	**0,0117**
21	1,700	0,6623 0,6144	**0,6384**	0,0110 0,0100	**0,0105**	0,0133 0,0093	**0,0113**
22	1,900	0,6725 0,6750	**0,6738**	0,0118 0,0104	**0,0111**	0,0098 0,0078	**0,0088**

Tabelle 19. Angriffsversuche mit Magnesiumsulfatlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 20.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit bewegt. Versuchsdauer: 30 Tage.

	$MgSO_4$						
0	0	0,3196 0,3049	**0,3122**	0,0058 0,0065	**0,0062**	0,0086 0,0080	**0,0083**
23	0,0859	0,8405 0,6670	**0,7538**	0,0050 0,0058	**0,0054**	0,0078 0,0087	**0,0083**
24	0,1263	0,5414 0,5392	**0,5403**	0,0054 0,0041	**0,0048**	0,0074 0,0073	**0,0074**
25	0,3801	0,5344 0,5878	**0,5611**	0,0073 0,0041	**0,0057**	0,0097 0,0080	**0,0089**
26	0,6302	0,4796 0,4944	**0,4870**	0,0070 0,0057	**0,0064**	0,0078 0,0070	**0,0074**
27	0,8853	0,4398 0,4135	**0,4267**	0,0055 0,0058	**0,0057**	0,0062 0,0068	**0,0065**
28	1,1355	0,4607 0,4066	**0,4337**	0,0056 0,0056	**0,0056**	0,0076 0,0068	**0,0072**
29	1,3915	0,4045 0,3507	**0,3776**	0,0096 0,0095	**0,0096**	0,0045 0,0044	**0,0045**
30	1,6426	0,4210 0,3340	**0,3775**	0,0051 0,0058	**0,0055**	0,0071 0,0066	**0,0069**
31	1,8957	0,3828 0,3864	**0,3846**	0,0068 0,0061	**0,0065**	0,0052 0,0052	**0,0052**

[1]) Wie bei Tabelle 11.

Digitized by Google

Tabelle 19 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Magnesiumsulfatlösungen.

Nr. der Lösung	$MgSO_4$ g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
32	2,1480	0,4569 0,4328	**0,4449**	0,0063 0,0064	**0,0064**	0,0052 0,0052	**0,0052**
33	2,4010	0,3419 0,2987	**0,3203**	0,0070 0,0064	**0,0067**	0,0055 0,0045	**0,0050**

Tabelle 20. Angriffsversuche mit Natriumsulfatlösungen. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 21.)
Flüssigkeit bewegt.
Temperatur: Zimmerwärme[1]). Versuchsdauer: 30 Tage.

	Na_2SO_4						
0	0	0,2622 0,2895	**0,2759**	0,0055 0,0111	**0,0083**	0,0105 0,0101	**0,0103**
34	0,0824	0,3482 0,3729	**0,3606**	0,0093 0,0072	**0,0083**	0,0094 0,0103	**0,0099**
35	0,1213	0,7086 0,7556	**0,7321**	0,0082 0,0061	**0,0072**	0,0096 0,0105	**0,0101**
36	0,3643	0,5709 0,7490	**0,6600**	0,0061 0,0062	**0,0062**	0,0052 0,0038	**0,0045**
37	0,6081	0,4846 0,4580	**0,4713**	0,0057 0,0037	**0,0047**	0,0114 0,0129	**0,0122**
38	0,8489	0,6096 0,5191	**0,5644**	0,0048 0,0059	**0,0054**	0,0078 0,0095	**0,0087**
39	1,0928	0,5607 0,5102	**0,5355**	0,0078 0,0087	**0,0083**	0,0081 0,0089	**0,0085**
40	1,3336	0,5554 1,0591	**0,8073**	0,0068 0,0074	**0,0071**	0,0038 0,0049	**0,0044**
41	1,5775	0,6685 0,5576	**0,6131**	0,0077 0,0062	**0,0070**	0,0094 0,0092	**0,0093**
42	1,8213	0,6405 0,5449	**0,5927**	0,0036 0,0058	**0,0047**	0,0165 0,0152	**0,0159**
43	2,0621	0,6618 0,6494	**0,6556**	0,0074 0,0062	**0,0068**	0,0097 0,0095	**0,0096**
44	2,3060	0,5835 0,6306	**0,6071**	0,0023 0,0034	**0,0029**	0,0146 0,0143	**0,0145**

Tabelle 21. Angriffsversuche mit Calciumchloridlösungen. (Siehe Tabelle 3 und Abb. 22.)
Flüssigkeit bewegt.
Temperatur: Zimmerwärme[2]). Versuchsdauer: 30 Tage.

	$CaCl_2$						
0	0	0,4139 0,4532	**0,4336**	0,0024 0,0030	**0,0027**	0,0092 0,0099	**0,0096**
45	0,350	0,7603 1,0259	**0,8931**	0,0058 0,0062	**0,0060**	0,0013 0,0053	**0,0033**
46	1,050	0,8346 0,8651	**0,8499**	0,0090 0,0048	**0,0069**	0,0059 0,0129	**0,0094**
47	1,748	0,9189 0,8848	**0,9019**	0,0144 0,0175	**0,0160**	0,0055 0,0052	**0,0054**

[1]) Wie bei Tabelle 12. [2]) Wie bei Tabelle 13.

Digitized by Google

Tabelle 22. Angriffsversuche mit Kaliendlauge. (Siehe Tabelle 5 und Abb. 23.)

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Flüssigkeit bewegt. Versuchsdauer: 30 Tage.

Nr. der Lösung	Kaliendlauge ccm im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
0	0	0,3714 0,3844	**0,3779**	0,0025 0,0021	**0,0023**	0,0004 0,0002	**0,0003**
48	0,1744	0,5121 0,4955	**0,5038**	0,0062 0,0062	**0,0062**	0,0132 0,0159	**0,0146**
49	0,2564	0,5912 0,5364	**0,5638**	0,0032 0,0023	**0,0028**	0,0058 0,0021	**0,0040**
50	0,7692	0,5715 0,5090	**0,5403**	0,0038 0,0032	**0,0035**	0,0035 [+0,0004]	**0,0035**
51	1,2820	0,5072 0,5505	**0,5289**	0,0061 0,0054	**0,0058**	0,0026 0,0011	**0,0019**
52	1,7948	0,4296 0,4288	**0,4292**	0,0059 0,0056	**0,0058**	0,0010 0,0050	**0,0030**
53	2,3076	0,4643 0,4766	**0,4705**	0,0106 0,0112	**0,0109**	0,0075 0,0110	**0,0093**
54	2,8204	0,4007 0,4509	**0,4258**	0,0097 0,0105	**0,0101**	0,0088 0,0051	**0,0070**
55	3,3332	0,4183 0,4402	**0,4293**	0,0058 0,0057	**0,0058**	0,0047 0,0041	**0,0044**
56	3,8460	0,4353 0,4295	**0,4324**	0,0137 0,0141	**0,0139**	0,0034 0,0058	**0,0046**
57	4,3588	0,4419 0,3909	**0,4164**	0,0139 0,0144	**0,0142**	0,0077 0,0079	**0,0078**
58	4,8716	0,3844 0,3684	**0,3764**	0,0159 0,0157	**0,0158**	0,0037 0,0087	**0,0062**

Tabelle 23. Angriffsversuche mit Salzgemischen. (Siehe Tabelle 6 und Abb. 24 bis 29.)

Temperatur: Zimmerwärme[2]). Flüssigkeit bewegt. Versuchsdauer: 30 Tage.

	Salze g im Liter						
0	0	0,5890 0,5458	**0,5674**	—	—	—	—
59	0,100 NaCl 0,1213 Na_2SO_4	0,6639 0,6790	**0,6715**	0,0062 0,0066	**0,0064**	0,0037 0,0033	**0,0035**
60	0,100 NaCl 1,8213 Na_2SO_4	0,8413 0,7366	**0,7890**	0,0060 0,0059	**0,0060**	0,0043 0,0041	**0,0042**
61	1,500 NaCl 0,1213 Na_2SO_4	0,7968 0,8884	**0,8426**	0,0065 0,0052	**0,0059**	0,0069 0,0065	**0,0067**
62	1,500 NaCl 1,8213 Na_2SO_4	0,6091 0,7754	**0,6923**	0,0106 0,0099	**0,0103**	0,0075 0,0068	**0,0072**

[1]) Wie Tabelle 14. [2]) Wie bei Tabelle 15.

Digitized by Google

Tabelle 23 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit Salzgemischen.

Nr. der Lösung	Salze g im Liter	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g
63	0,100 $NaCl$ 0,100 $MgCl_2$	0,6346 0,7544	**0,6945**	0,0041 0,0044	**0,0043**	0,0054 0,0070	**0,0062**
64	0,100 $NaCl$ 1,500 $MgCl_2$	0,4798 0,6076	**0,5437**	0,0079 0,0080	**0,0080**	0,0089 0,0056	**0,0073**
65	1,500 $NaCl$ 0,100 $MgCl_2$	0,7594 0,7420	**0,7507**	0,0106 0,0096	**0,0101**	0,0109 0,0128	**0,0119**
66	1,500 $NaCl$ 1,500 $MgCl_2$	0,4644 0,5160	**0,4902**	0,0077 0,0121	**0,0099**	0,0114 0,0084	**0,0099**
67	0,100 $NaCl$ 0,1263 $MgSO_4$	0,6401 0,6518	**0,6460**	0,0062 0,0061	**0,0062**	0,0044 0,0043	**0,0044**
68	0,100 $NaCl$ 1,8957 $MgSO_4$	0,3488 0,4232	**0,3860**	0,0041 0,0040	**0,0041**	0,0038 0,0036	**0,0037**
69	1,500 $NaCl$ 0,1263 $MgSO_4$	0,3881 0,4202	**0,4042**	0,0156 0,0145	**0,0151**	0,0127 0,0105	**0,0116**
70	1,500 $NaCl$ 1,8957 $MgSO_4$	0,2386 0,2234	**0,2310**	0,0080 0,0079	**0,0080**	0,0028 0,0037	**0,0033**
71	0,1213 Na_2SO_4 0,100 $MgCl_2$	0,5595 0,6057	**0,5826**	0,0050 0,0049	**0,0050**	0,0032 0,0034	**0,0033**
72	0,1213 Na_2SO_4 1,500 $MgCl_2$	0,5779 0,4374	**0,5027**	0,0137 0,0140	**0,0139**	0,0076 0,0084	**0,0080**
73	1,8213 Na_2SO_4 0,100 $MgCl_2$	0,3818 0,3511	**0,3665**	0,0090 0,0093	**0,0092**	0,0120 0,0124	**0,0122**
74	1,8213 Na_2SO_4 1,500 $MgCl_2$	0,4362 0,4454	**0,4408**	0,0152 0,0120	**0,0136**	0,0105 0,0073	**0,0089**
75	0,1213 Na_2SO_4 0,1263 $MgSO_4$	0,5862 0,5664	**0,5763**	0,0070 0,0073	**0,0072**	0,0072 0,0068	**0,0070**
76	0,1213 Na_2SO_4 1,8957 $MgSO_4$	0,3685 0,4061	**0,3873**	0,0055 0,0065	**0,0060**	0,0128 0,0134	**0,0131**
77	1,8213 Na_2SO_4 0,1263 $MgSO_4$	0,4246 0,4485	**0,4366**	0,0050 0,0048	**0,0049**	0,0170 0,0163	**0,0167**
78	1,8213 Na_2SO_4 1,8957 $MgSO_4$	0,3129 0,2806	**0,2968**	0,0029 0,0050	**0,0040**	0,0142 0,0157	**0,0150**
79	0,100 $MgCl_2$ 0,1263 $MgSO_4$	0,6096 0,4878	**0,5487**	0,0043 0,0045	**0,0044**	0,0059 0,0060	**0,0060**
80	0,100 $MgCl_2$ 1,8957 $MgSO_4$	0,3936 0,4022	**0,3979**	0,0048 0,0026	**0 0037**	0,0062 0,0069	**0,0066**
81	1,500 $MgCl_2$ 0,1263 $MgSO_4$	0,4355 0,5526	**0,4941**	0,0170 0,0144	**0,0157**	0,0070 0,0066	**0,0068**
82	1,500 $MgCl_2$ 1,8957 $MgSO_4$	0,4004 0,3720	**0,3862**	0,0170 0,0141	**0,0156**	0,0046 0,0056	**0,0051**

Digitized by Google

Tabelle 24. Angriffsversuche mit verschiedenen Wässern. (Siehe Tabelle 7 und 8 und Abb. 30.)

Flüssigkeit bewegt.

Temperatur: Zimmerwärme[1]). Versuchsdauer: 30 Tage.

Nr. der Lösung	Art des Wassers	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtsabnahme		Rotguß Gewichtsabnahme	
		Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g
0	Destilliertes Wasser	0,4060 0,3876	**0,3968**	—	—	—	—
83	Saalewasser (ungereinigt)	0,1761 0,1634	[**0,1698**][2])	0,0029 0,0031	**0,0030**	0,0024 0,0024	**0,0024**
84	Saalewasser mit Kalk-Soda gereinigt	0,7276 0,6562	**0,6919**	0,0086 0,0084	**0,0085**	0,0046 0,0041	**0,0044**
85	Saalewasser mit Natronlauge-Soda gereinigt .	0,5630 0,5268	**0,5449**	0,0052 0,0052	**0,0052**	0,0045 0,0044	**0,0045**
86	Luppewasser (ungereinigt)	0,2561 0,2806	**0,2684**	0,0033 0,0031	**0,0032**	0,0007 0,0011	**0,0009**
87	Luppewasser mit Kalk-Soda gereinigt . . .	0,4827 0,5225	**0,5026**	0,0049 0,0044	**0,0047**	0,0026 0,0026	**0,0026**
88	Luppewasser mit Natronlauge-Soda gereinigt .	0,4767 0,4260	**0,4514**	0,0021 0,0022	**0,0022**	0,0010 0,0008	**0,0009**

[1]) Wie bei Tabelle 16.

[2]) Auf den Blechen hatten sich harte kalkhaltige Ablagerungen gebildet, die sich nur schwer entfernen ließen. Der Wert ist daher in Klammern gesetzt.

Digitized by Google

Tabelle 25. Angriffsversuche mit Magnesiumchloridlösungen

Dampfdruck: 16 Atm.

Kessel II (25 l Salzlösung)

Nr. der Lösung	$MgCl_2$ im Liter g	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g	Dest. Wasser nachgespeist Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mg O_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mg O_2/Liter
1	0,068	0,0251 0,0516 0,0458	**0,0408**	0,0064 0,0055 0,0053	**0,0057**	0,0051 0,0070 0,0029	**0,0050**	25	nicht bestimmt	nicht bestimmt
2	0,100	0,0158 0,0151 0,0236	**0,0182**	0,0048 0,0068 0,0070	**0,0062**	0,0109 0,0088 0,0074	**0,0090**	27	9,6	0,4
3	0,300	0,0503 0,0518 0,0478	**0,0500**	0,0126 0,0117 0,0132	**0,0125**	0,0106 0,0064 0,0102	**0,0091**	40	nicht bestimmt	nicht bestimmt
4	0,500	0,0754 0,0537 0,0540	**0,0610**	0,0037 0,0020 0,0038	**0,0032**	0,0076 0,0110 0,0066	**0,0084**	17	9,3	1,1
5	0,700	0,0346 0,0780 0,0524	**0,0550**	0,0028 + 0,0015 + 0,0002	Mittel nicht gebildet[1]	0,0080 0,0080 0,0084	**0,0081**	22	9,3	2,1
6	0,900	0,0500 0,0641 0,0458 0,0844 0,0524 0,1405	**0,0729**	0,0067 0,0063 0,0071 0,0041 0,0018 0,0040	**0,0050**	0,0058 0,0095 0,0061 0,0139 0,0137 0,0136	**0,0104**	42 29,5	8,8 8,3	0,2 0,6
7	1,100	0,0656 0,0863 0,0593	**0,0704**	0,0048 0,0004 0,0044	**0,0032**	0,0096 0,0070 0,0098	**0,0088**	16	9,0	0,5
8	1,300	0,0992 0,1000 0,0615	**0,0869**	0,0040 0,0013 0,0020	**0,0024**	0,0085 0,0047 0,0100	**0,0077**	18	9,0	0,8
9	1,500	0,0506 0,0561 0,0497	**0,0521**[2]	0,0029 0,0011 0,0037	**0,0026**	0,0124 0,0112 0,0136	**0,0124**	17	8,3	0,4
10	1,700	0,0693 0,0472 0,0385	**0,0517**	0,0056 0,0056 0,0041	**0,0051**	0,0002 0,0029 0,0043	**0,0025**	23	8,6	0,1
11	1,900	0,0430 0,0355 0,0536	**0,0440**	0,0032 0,0009 0,0018	**0,0020**	0,0062 0,0062 0,0074	**0,0066**	10	7,6	1,6

[1]) Einzelne Plättchen wiesen Gewichtsabnahmen, andere wieder Gewichtszunahmen auf. Von einer Mittel-

[2]) Ein nachträglich durchgeführter Kontrollversuch ergab den Wert 0,0501.

Digitized by Google

im Dampfkessel. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 35.)

Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel I (25 l destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtsveränderung		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Liter	zu Beginn mg O_2/Liter	am Ende mg O_2/Liter	
Destilliertes Wasser.	0,0056 0,0055 0,0057		0,0154 0,0148 0,0123		0,0159 0,0118 0,0145		28	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1
	0,0041 0,0040 0,0040		+ 0,0011 + 0,0010 0,0000		0,0096 0,0099 0,0110		27	9,3	0,6	2
	0,0038 0,0055 0,0035		0,0203 0,0236 0,0204		0,0109 0,0118 0,0124		39,5	nicht bestimmt	nicht bestimmt	3
	0,0028 0,0030 0,0031		0,0010 + 0,0005 0,0006		0,0063 0,0079 0,0031		17	9,6	1,9	4
	0,0068 0,0090 0,0099		+ 0,0043 + 0,0056 + 0,0056		0,0122 0,0128 0,0118		23	8,6	2,0	5
	0,0108 0,0090 0,0100		0,0044 0,0048 0,0045		0,0013 0,0015 0,0037		42	8,8	0,4	6
	0,0046 0,0045 0,0053	0,0054	+ 0,0044 + 0,0025 + 0,0030	Mittel nicht gebildet[1]).	0,0064 0,0025 0,0053	0,0084	29,5	9,3	1,0	
	0,0033 0,0043 0,0051		+ 0,0079 + 0,0083 + 0,0073		0,0044 0,0067 0,0073		16	9,2	1,0	7
	0,0038 0,0039 0,0036		+ 0,0051 + 0,0064 + 0,0052		0,0088 0,0062 0,0047		18	9,4	1,0	8
	0,0054 0,0049 0,0046		+ 0,0068 + 0,0082 + 0,0071		0,0089 0,0088 0,0089		17	9,2	1,1	9
	0,0031 0,0075 0,0020		0,0020 0,0021 0,0021		0,0048 0,0045 0,0062		26	9,0	0,1	10
	0,0060 0,0078 0,0075		0,0010 0,0010 0,0013		0,0122 0,0140 0,0132		10	8,7	2,2	11

bildung wurde daher abgesehen.

Digitized by Google

Tabelle 27. Angriffsversuche mit Natriumchloridlösungen
Dampfdruck: 16 Atm.

Kessel II (25 Liter Salzlösung)

Nr. der Lösung	NaCl im Liter g	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g	Dest. Wasser nachgespeist Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mg O_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mg O_2/Liter
12	0,068	0,0026 0,0052 0,0046	**0,0041**	0,0013 0,0032 0,0016	**0,0020**	0,0066 0,0013 0,0052	**0,0044**	11	10,8	1,3
13	0,100	0,0021 0,0018 0,0029	**0,0023**	+ 0,0008 + 0,0023 + 0,0018	+ **0,0016**	0,0074 0,0056 0,0069	**0,0066**	$7^1/_2$	9,8	1,6
14	0,300	0,0013 0,0030 0,0014	**0,0019**	+ 0,0001 + 0,0023 0,0000	—[1])	0,0053 0,0049 0,0035	**0,0046**	4	9,5	1,5
15	0,500	0,0030 0,0014 0,0015	**0,0020**	0,0002 + 0,0019 0,0002	—[1])	0,0061 0,0048 0,0098	**0,0069**	7	8,4	1,6
16	0,700	0,0016 0,0016 0,0018	**0,0017**	+ 0,0020 + 0,0007 + 0,0036	+ **0,0023**	0,0064 0,0050 0,0049	**0,0054**	3	9,5	1,5
17	0,900	0,0035 0,0042 0,0041	**0,0039**	0,0006 + 0,0020 0,0012	—[1])	0,0070 0,0097 0,0094	**0,0087**	15	9,8	1,8
18	1,100	0,0025 0,0016 0,0016	**0,0019**	0,0000 + 0,0034 + 0,0031	—[1])	0,0028 0,0056 0,0032	**0,0039**	15	7,5	1,0
19	1,300	0,0017 0,0018 0,0021	**0,0019**	+ 0,0020 + 0,0016 + 0,0022	+ **0,0019**	0,0045 0,0038 0,0027	**0,0037**	15	8,0	1,6
20	1,500	0,0033 0,0020 0,0021	**0,0025**	+ 0,0033 + 0,0044 + 0,0024	+ **0,0034**	0,0064 0,0043 0,0064	**0,0057**	15	10,0	1,0
21	1,700	0,0023 0,0023 0,0025	**0,0024**	0,0013 + 0,0012 0,0020	—[1])	0,0105 0,0094 0,0090	**0,0096**	15	10,0	0,9
22	1,900	0,0025 0,0022 0,0028	**0,0025**	+ 0,0011 + 0,0027 0,0000	—[1])	0,0050 0,0103 0,0050	**0,0068**	15	8,9	1,0

[1]) Einzelne Plättchen wiesen Gewichtsabnahmen, andere wieder Gewichtszunahme auf. Von der Mitt

Digitized by Google

im Dampfkessel. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 36.)
Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel I (25 Liter destiliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtszunahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Liter	zu Beginn mg O_2/Liter	am Ende mg O_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0030	0,0030	+ 0,0051	+ 0,0032	—	0,0057				
	0,0020		+ 0,0071		0,0057		11	10,7	2,1	12
	0,0019		+ 0,0055		0,0046					
	0,0035		+ 0,0045		0,0085					
	0,0036		+ 0,0022		0,0088		$7^1/_2$	9,5	1,4	13
	0,0048		+ 0,0039		0,0092					
	0,0020		+ 0,0017		0,0015					
	0,0012		+ 0,0023		0,0021		4	9,6	1,1	14
	0,0022		+ 0,0028		0,0026					
	0,0051				0,0027					
	0,0043		—[1])		0,0006		7	9,4	1,7	15
	0,0036				0,0056					
	0,0020		+ 0,0030		—					
	0,0028		+ 0,0034		0,0008		3	9,5	1,0	16
	0,0020		+ 0,0022		0,0017					
	0,0010		+ 0,0007		0,0046					
	0,0012		+ 0,0028		0,0057		15	9,2	1,0	17
	0,0016		+ 0,0006		0,0055					
	0,0055				0,0100					
	0,0054		—[1])		0,0091		15	8,5	1,0	18
	0,0040				0,0095					
	0,0031		+ 0,0027		0,0052					
	0,0039		+ 0,0030		0,0051		15	8,2	1,7	19
	0,0040		+ 0,0017		0,0045					
	0,0024		+ 0,0059		0,0049					
	0,0024		+ 0,0034		0,0050		15	9,7	1,2	20
	0,0024		+ 0,0052		0,0071					
	0,0043		+ 0,0018		0,0100					
	0,0038		+ 0,0056		0,0081		15	10,8	1,2	21
	0,0031		+ 0,0032		0,0103					
	0,0027		+ 0,0026		0,0042					
	0,0017		+ 0,0027		0,0068		15	9,0	0,7	22
	0,0020		+ 0,0013		0,0065					

ildung wurde abgesehen.

Tabelle 26 befindet sich auf Seite 62.

Digitized by Google

Tabelle 28. Angriffsversuche mit Magnesiumsulfatlösungen

Dampfdruck: 16 Atm.

Kessel II (25 l Salzlösung)

Nr. der Lösung	$MgSO_4$ im Liter g	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g	Dest. Wasser nachgespeist Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mg O_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mg O_2/Liter
		0,0032		0,0071		0,0042				
23	0,0859	0,0025	**0,0025**	0,0089	**0,0080**	0,0040	**0,0037**	15	6,9	1,0
		0,0018		0,0079		0,0028				
		0,0159		0,0081		0,0072				
24	0,1263	0,0197	**0,0174**	0,0066	**0,0078**	0,0083	**0,0075**	15	7,8	0,3
		0,0167		0,0087		0,0071				
		0,0122		0,0049		0,0052				
25	0,3801	0,0181	**0,0157**	0,0029	**0,0040**	0,0052	**0,0052**	15	8,1	0,8
		0,0169		0,0040		0,0051				
		0,0640		0,0048		—				
26	0,6302	0,0578	**0,0635**	0,0053	**0,0056**	0,0036	**0,0037**	15	7,3	0,5
		0,0687		0,0068		0,0038				
		0,0535		0,0093		0,0060				
27	0,8853	0,0650	**0,0586**	0,0091	**0,0095**	0,0066	**0,0063**	16	8,6	0,0
		0,0574		0,0100		0,0063				
		0,0996		0,0092		0,0056				
28	1,1355	0,1073	**0,1023**	0,0114	**0,0106**	0,0084	**0,0062**	15	7,6	0,8
		0,0999		0,0112		0,0047				
		0,1116		0,0073		0,0000				
29	1,3915	0,0907	**0,0979**	0,0066	**0,0067**	0,0037	—[1]	15	7,7	0,8
		0,0915		0,0062		0,0001				
		0,0760		0,0043		0,0027				
30	1,6426	0,0716	**0,0723**	0,0040	**0,0049**	0,0034	**0,0029**	15	7,8	0,9
		0,0692		0,0063		0,0027				
		0,0911		0,0086		0,0052				
31	1,8957	0,0870	**0,0870**	0,0083	**0,0086**	0,0023	**0,0037**	15	7,8	0,8
		0,0828		0,0089		0,0036				
		0,1315		0,0079		0,0047				
32	2,1480	0,1202	**0,1277**	0,0079	**0,0076**	0,0044	**0,0045**	15	8,8	1,0
		0,1314		0,0070		0,0045				
		0,1014		0,0073		0,0032				
33	2,4010	0,0809	**0,0933**	0,0050	**0,0067**	0,0012	**0,0022**	15	6,8	1,2
		0,0975		0,0078		0,0021				

[1]) Zwei Probeplättchen waren mit einer Oxydhaut überzogen, die sich nur schwer entfernen ließ. Von der

Digitized by Google

im Dampfkessel. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 37.)
Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel I (25 l destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtszunahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Liter	zu Beginn mg O_2/Liter	am Ende mg O_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0031	0,0028	+ 0,0106	+ 0,0066	0,0080	0,0068				
	0,0028		+ 0,0078		0,0087		15	6,8	0,9	23
	0,0031		+ 0,0080		0,0078					
	0,0024		+ 0,0047		0,0068					
	0,0032		+ 0,0051		0,0072		15	8,9	0,5	24
	0,0030		+ 0,0057		0,0072					
	0,0023		+ 0,0049		0,0054					
	0,0024		+ 0,0050		0,0078		15	7,6	1,0	25
	0,0022		+ 0,0051		0,0081					
	0,0026		+ 0,0090		0,0080					
	0,0028		+ 0,0061		0,0055		15	8,9	0,1	26
	0,0033		+ 0,0081		0,0077					
	0,0029		+ 0,0056		0,0092					
	0,0034		+ 0,0049		0,0089		16	8,6	0,3	27
	0,0033		+ 0,0059		0,0088					
	0,0020		+ 0,0072		0,0068					
	0,0027		+ 0,0050		0,0057		15	7,5	1,0	28
	0,0022		+ 0,0073		0,0062					
	0,0032		+ 0,0067		0,0080					
	0,0030		+ 0,0080		0,0062		15	9,8	1,0	29
	0,0036		+ 0,0077		0,0070					
	0,0031		+ 0,0077		0,0044					
	0,0028		+ 0,0082		0,0046		15	8,4	1,0	30
	0,0027		+ 0,0077		0,0055					
	0,0028		+ 0,0036		0,0063					
	0,0020		+ 0,0034		0,0067		15	8,2	1,0	31
	0,0026		+ 0,0060		0,0067					
	0,0029		+ 0,0062		0,0075					
	0,0029		+ 0,0055		0,0087		15	8,7	0,7	32
	0,0034		+ 0,0054		0,0071					
	0,0024		+ 0,0113		0,0056					
	0,0025		+ 0,0069		0,0047		15	6,7	0,5	33
	0,0024		+ 0,0090		0,0038					

Mittelbildung wurde abgesehen.

Digitized by Google

Tabelle 29. Angriffsversuche mit Natriumsulfatlösungen

Dampfdruck: 16 Atm.

Kessel II (25 l Salzlösung)

Nr. der Lösung	Na_2SO_4 im Liter g	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g	Dest. Wasser nachgespeist Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mg O_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mg O_2/Liter
		0,0015		0,0074		0,0023				
34	0,0824	0,0019	**0,0018**	0,0056	**0,0066**	0,0062	**0,0048**	15	7,8	0,6
		0,0020		0,0068		0,0058				
		0,0020		0,0075		0,0010				
35	0,1213	0,0024	**0,0022**	0,0079	**0,0077**	0,0026	**0,0019**	15	8,2	1,0
		0,0023		0,0078		0,0021				
		0,0051		0,0044		0,0037				
36	0,3643	0,0095	**0,0071**	0,0037	**0,0035**	0,0009	**0,0025**	15	8,7	0,6
		0,0067		0,0024		0,0029				
		0,0061		0,0020		0,0028				
37	0,6081	0,0096	**0,0077**	0,0008	**0,0012**	0,0008	**0,0015**	15	9,7	0,4
		0,0073		0,0008		0,0010				
		0,0061		0,0066		0,0004				
38	0,8489	0,0054	**0,0056**	0,0003	**0,0028**	0,0019	**0,0012**	15	7,6	1,2
		0,0052		0,0016		0,0012				
		0,0044		0,0042		0,0030				
39	1,0928	0,0050	**0,0057**	0,0042	**0,0042**	0,0027	**0,0028**	15	7,5	0,9
		0,0078		0,0041		0,0028				
		0,0076		0,0027		0,0035				
40	1,3336	0,0064	**0,0072**	0,0022	**0,0020**	0,0030	**0,0025**	15	8,9	1,2
		0,0075		0,0010		0,0010				
		0,0040		0,0014		0,0012				
41	1,5775	0,0031	**0,0035**	0,0011	**0,0013**	0,0002	**0,0015**	15	8,3	0,8
		0,0034		0,0014		0,0020				
		0,0032		0,0042		0,0026				
42	1,8213	0,0035	**0,0033**	0,0041	**0,0042**	0,0016	**0,0026**	29	8,1	0,9
		0,0031		0,0043		0,0036				
		0,0065		0,0048		0,0032				
43	2,0621	0,0059	**0,0064**	0,0010	**0,0036**	0,0027	**0,0029**	31	8,3	0,6
		0,0069		0,0049		—				
		0,0057				0,0017				
44	2,3060	0,0050	**0,0051**	—[1])	—	0,0025	**0,0019**	15	8,7	1,0
		0,0047				0,0016				

Tabelle 30. Angriffsversuche mit Calciumchloridlösungen

Dampfdruck: 16 Atm.

	$CaCl_2$ im Liter g			Gewichtszunahme						
		0,0008		+ 0,0027		0,0077				
45a	0,675	0,0010	**0,0008**	+ 0,0032	+ **0,0030**	0,0044	**0,0061**	37	8,2	0,5
		0,0005		+ 0,0032		0,0063				
		0,0032		+ 0,0032		0,0100				
46a	1,455	0,0074	**0,0047**	+ 0,0014	+ **0,0024**	0,0086	**0,0099**	25	8.2	0,1
		0,0034		+ 0,0026		0,0110				
		0,0031		0,0 00		0,0112				
47a	1,769	0,0029	**0,0030**	0,0000	+ **0,0004**	0,0076	**0,0089**	32	8,1	0,1
		0,0032		+ 0,0011		0,0079				

[1]) Die Probeplättchen waren herabgefallen.

Digitized by Google

im Dampfkessel. (Siehe Tabelle 2 und Abb. 38.)
Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel I (25 l destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtszunahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwert g	Gesamtmittel g	Einzelwert g	Gesamtmittel g	Einzelwert g	Gesamtmittel g	Liter	zu Beginn mgO_2/Liter	am Ende mgO_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0033		+ 0,0047		0,0065					
	0,0026		+ 0,0046		0,0086		15	7,6	0,4	34
	0,0028		+ 0,0069		0,0084					
	0,0021		+ 0,0067		0,0049					
	0,0019		+ 0,0041		0,0061		15	8,3	0,8	35
	0,0019		+ 0,0052		0,0053					
	0,0060		+ 0,0042		0,0084					
	0,0076		+ 0,0021		0,0089		15	8,5	1,0	36
	0,0075		+ 0,0029		0,0077					
	0,0020		+ 0,0085		0,0038					
	0,0018		+ 0,0053		0,0068		15	9,9	1,2	37
	0,0019		+ 0,0085		0,0024					
	0,0029		+ 0,0079		0,0050					
	0,0030		+ 0,0081		0,0047		15	9,8	1,0	38
	0,0032		+ 0,0087		0,0063					
	0,0071		+ 0,0031		0,0101					
	0,0075	0,0033	+ 0,0033	0,0060	0,0105	0,0066	15	9,0	1,0	39
	0,0075		+ 0,0028	+	0,0106					
	0,0042		+ 0,0080		0,0042					
	0,0046		+ 0,0070		0,0075		15	9,1	1,0	40
	0,0037		+ 0,0079		0,0090					
	0,0018		+ 0,0068		0,0030					
	0,0017		+ 0,0066		0,0055		15	9,1	1,0	41
	0,0018		+ 0,0074		0,0041					
	0,0017		+ 0,0052		0,0045					
	0,0016		+ 0,0044		0,0004		29	8,8	1,0	42
	0,0020		+ 0,0047		0,0051					
	0,0018		+ 0,0046		0,0054					
	0,0019		+ 0,0047		0,0055		31	9,3	1,0	43
	0,0022		+ 0,0050		0,0062					
	0,0023		+ 0,0087		0,0046					
	0,0025		+ 0,0094		0,0040		15	9,3	0,8	44
	0,0023		+ 0,0087		0,0048					

m Dampfkessel. (Siehe Tabelle 3 und Abb. 39.)
ersuchsdauer: 144 Stunden.

Destilliertes Wasser	0,0015		+ 0,0027		0,0163					
	0,0025		+ 0,0020		0,0238		37	8,6	0,3	45a
	0,0020		+ 0,0021		0,0242					
	0,0008		+ 0,0018		0,0088					
	0,0016	0,0024	+ 0,0030	0,0022	0,0082	0,0125	25	8,6	0,2	46a
	0,0026		+ 0,0020	+	0,0120					
	0,0030		+ 0,0034		0,0066					
	0,0042		+ 0,0007		0,0064		32	8,6	0,2	47a
	0,0035		+ 0,0024		0,0061					

Digitized by Google

Tabelle 31. Angriffsversuche mit Kaliendlaugen
Dampfdruck: 16 Atm.

Kessel II (25 Liter Lauge)

Nr. der Lösung	Kali-endlauge ccm im Liter	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtsabnahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nach-gespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel	
		Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Liter	zu Beginn mg O_2/Liter	am Ende mg O_2/Liter
		0,0153		0,0057		0,0056				
48	0,1744	0,0229	**0,0184**	0,0031	**0,0042**	0,0078	**0,0063**	43	7,8	0,8
		0,0170		0,0037		0,0055				
		0,0221		0,0058		0,0060				
49	0,2564	0,0140	**0,0172**	0,0056	**0,0063**	0,0059	**0,0063**	15	8,5	0,9
		0,0156		0,0074		0,0070				
		0,0237		0,0046		0,0064				
50	0,7692	0,0598	**0,0335**	0,0060	**0,0057**	0,0065	**0,0062**	$17^1/_2$	8,2	0,8
		0,0169		0,0066		0,0058				
		0,0358		0,0015		0,0150				
51	1,2820	0,0228	**0,0322**	0,0000	**0,0022**	0,0121	**0,0136**	39,5	10,3	0,3
		0,0380		0,0050		0,0136				
		0,0423		0,0056		0,0082				
52	1,7948	0,1651	**0,0819**	0,0035	**0,0050**	0,0127	**0,0120**	32	8,4	0,8
		0,0385		0,0058		0,0152				
		0,0630		0,0065		0,0063				
53	2,3076	0,1126	**0,0824**	0,0066	**0,0067**	0,0081	**0,0075**	21	8,1	0,9
		0,0716		0,0069		0,0081				
		0,0994		0,0070		0,0053				
54	2,8204	0,0437	**0,0923**	0,0076	**0,0078**	0,0072	**0,0070**	21	9,2	0,9
		0,1337		0,0088		0,0085				
		0,0771		0,0045		0,0083				
55	3,3332	0,0874	**0,1122**	0,0034	**0,0048**	0,0058	**0,0072**	16	9,1	0,5
		0,1720		0,0065		0,0076				
		0,0890		0,0046		0,0052				
56	3,8460	0,1244	**0,1130**	0,0056	**0,0052**	0,0064	**0,0061**	$17^1/_2$	7,5	0,6
		0,1256		0,0055		0,0066				
		0,0804		0,0092		0,0060				
57	4,3588	0,0977	**0,0852**	0,0078	**0,0084**	0,0048	**0,0054**	$15^1/_2$	8,7	0,2
		0,0774		0,0081		0,0054				
		0,1752		0,0087		0,0064				
58	4,8716	0,1072	**0,1268**	0,0044	**0,0065**	0,0010	**0,0049**	15	7,2	0,9
		0,0979		0,0065		0,0073				

Digitized by Google

im Dampfkessel (Siehe Tabelle 5 und Abb. 40.)
Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel I (25 Liter destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtszunahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	g	zu Beginn mg O_2/Liter	am Ende mg O_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0018		+ 0,0013		0,0037					
	0,0016		+ 0,0010		0,0049		43	8,9	0,5	48
	0,0017		+ 0,0012		0,0056					
	0,0016		+ 0,0038		0,0044					
	0,0017		+ 0,0034		0,0059		15	8,5	0,3	49
	0,0020		+ 0,0045		0,0064					
	0,0024		+ 0,0068		0,0085					
	0,0021		+ 0,0072		0,0050		$17^1/_2$	9,2	0,9	50
	0,0018		+ 0,0064		0,0076					
	0,0018		+ 0,0036		0,0070					
	0,0018		+ 0,0043		0,0083		39,5	10,4	0,5	51
	0,0018		+ 0,0062		0,0082					
	0,0037		+ 0,0062		0,0070					
	0,0038		+ 0,0056		0,0097		32	9,7	0,5	52
	0,0038		+ 0,0055		0,0086					
	0,0022	0,0023	+ 0,0066	+ 0,0051	0,0094	0,0072				
	0,0027		+ 0,0042		0,0091		21	8,1	0,8	53
	0,0026		+ 0,0054		0,0096					
	0,0015		+ 0,0099		0,0052					
	0,0014		+ 0,0090		0,0060		21	10,1	0,8	54
	0,0015		+ 0,0088		0,0059					
	0,0041		+ 0,0064		0,0067					
	0,0040		+ 0,0040		0,0083		16	10,3	0,8	55
	0,0044		+ 0,0053		0,0097					
	0,0020		+ 0,0046		0,0069					
	0,0018		+ 0,0026		0,0076		$17^1/_2$	8,7	0,2	56
	0,0018		+ 0,0039		0,0081					
	0,0016		+ 0,0057		0,0066					
	0,0016		+ 0,0057		0,0066		$15^1/_2$	8,7	0,2	57
	0,0015		+ 0,0054		0,0074					
	0,0024		+ 0,0043		0,0072					
	0,0020		+ 0,0022		0,0075		15	7,9	0,8	58
	0,0017		+ 0,0060		0,0079					

Digitized by Google

Tabelle 32. Angriffsversuch mit Salzgemischen

Dampfdruck: 16 Atm.

Kessel II (25 Liter Salzlösung)

Nr. der Lösung	Salze im Liter g	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g	Dest. Wasser nachgespeist Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mg O_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mg O_2/Liter
59	0,100 NaCl 0,1213 Na_2SO_4	0,0031 0,0030 0,0040	**0,0033**	+ 0,0028 + 0,0035 + 0,0030	+ **0,0031**	0,0014 0,0000 0,0012	**0,0008**	15	7,5	0,2
60	0,100 NaCl 1,8213 Na_2SO_4	0,0097 0,0085 0,0102	**0,0095**	0,0002 0,0004 0,0004	**0,0003**	0,0026 0,0018 0,0030	**0,0025**	15	6,9	—
61	1,500 NaCl 0,1213 Na_2SO_4	0,0102 0,0080 0,0182	**0,0121**	0,0011 0,0007 0,0008	**0,0009**	0,0060 0,0045 0,0037	**0,0047**	21	6,9	0,0
62	1,500 NaCl 1,8213 Na_2SO_4	0,0063 0,0028 0,0036	**0,0042**	0,0028 0,0011 0,0003	**0,0014**	0,0036 0,0046 0,0049	**0,0044**	15	6,2	0,1
63	0,100 NaCl 0,100 $MgCl_2$	0,0073 0,0120 0,0513	**0,0235**	0,0042 0,0048 0,0042	**0,0044**	0,0062 0,0055 0,0059	**0,0057**	15	6,4	0,0
64	0,100 NaCl 1,500 $MgCl_2$	0,0750 0,0582 0,0460	**0,0597**	0,0008 0,0009 0,0014	**0,0010**	— 0,0039 0,0032	**0,0034**	15	6,9	0,3
65	1,500 NaCl 0,100 $MgCl_2$	0,0135 0,0145 0,0176	**0,0152**	0,0058 0,0059 0,0065	**0,0060**	0,0046 0,0070 0,0057	**0,0058**	18	8,1	0,8
66	1,500 NaCl 1,500 $MgCl_2$	0,0623 0,0688 0,0666	**0,0659**	0,0043 0,0049 0,0054	**0,0049**	0,0060 0,0079 0,0039	**0,0059**	19	6,4	0,2
67	0,100 NaCl 0,1263 $MgSO_4$	0,0168 0,0112 0,0176	**0,0152**	0,0093 0,0097 0,0100	**0,0097**	0,0038 0,0037 0,0035	**0,0037**	15	8,2	0,6
68	0,100 NaCl 1,8957 $MgSO_4$	0,2264 0,1968 0,2240	**0,2157**	0,0133 0,0101 0,0108	**0,0114**	0,0030 0,0056 0,0002	**0,0029**	15	7,5	0,2
69	1,500 NaCl 0,1263 $MgSO_4$	0,0060 0,0097 0,0070	**0,0076**	0,0073 0,0054 0,0061	**0,0063**	0,0089 0,0090 0,0091	**0,0090**	15	8,9	1,0
70	1,500 NaCl 1,8957 $MgSO_4$	0,2880 0,3200 0,2704	**0,2928**	0,0130 0,0112 0,0112	**0,0118**	0,0018 0,0049 0,0012	**0,0026**	18,5	7,6	0,3

Digitized by Google

im Dampfkessel (Siehe Tabelle 6 und Abb. 41—46.)

Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel I (25 Liter destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtszunahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte	Gesamt-Mittel	Einzelwerte	Gesamt-Mittel	Einzelwerte	Gesamt-Mittel		zu Beginn	am Ende	
	g	g	g	g	g	g	g	mg O_2/Liter	mg O_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0020		+ 0,0036		0,0042					
	0,0016		+ 0,0050		0,0058		15	8,1	0,5	59
	0,0022		+ 0,0032		0,0062					
	0,0024		+ 0,0025		0,0054					
	0,0024		+ 0,0024		0,0066		15	7,2	—	60
	0,0018		+ 0,0030		0,0050					
	0,0014		+ 0,0038		0,0050					
	0,0012		+ 0,0025		0,0050		21	7,2	0,5	61
	0,0016		+ 0,0030		0,0073					
	0,0016		+ 0,0036		0,0046					
	0,0019		+ 0,0040		0,0064		15	7,2	0,2	62
	0,0016		+ 0,0037		0,0068					
	0,0014		+ 0,0042		0,0046					
	0,0015		+ 0,0067		0,0058		15	8,1	0,2	63
	0,0014		+ 0,0051		0,0053					
	0,0014		+ 0,0019		0,0032					
	0,0013		+ 0,0019		0,0014		15	7,6	—	64
	0,0013	0,0013	+ 0,0021	+ 0,0044	0,0029	0,0060				
	0,0024		+ 0,0025		0,0061					
	0,0028		+ 0,0018		0,0048		18	9,9	1,0	65
	0,0026		+ 0,0024		0,0062					
	0,0018		+ 0,0038		0,0085					
	0,0014		+ 0,0029		0,0076		19	7,5	—	66
	0,0017		+ 0,0038		0,0076					
	0,0012		+ 0,0036		0,0037					
	0,0012		+ 0,0026		0,0022		15	8,6	0,5	67
	0,0013		+ 0,0014		0,0022					
	0,0012		+ 0,0011		0,0041					
	0,0013		+ 0,0012		0,0050		15	7,7	0,3	68
	0,0013		+ 0,0015		0,0055					
	0,0011		+ 0,0050		0,0071					
	0,0010		+ 0,0042		0,0069		15	10,1	1,0	69
	0,0011		+ 0,0047		0,0064					
	0,0010		+ 0,0067		0,0066					
	0,0010		+ 0,0085		0,0066		18,5	8,5	0,4	70
	0,0011		+ 0,0084		0,0064					

Digitized by Google

Tabelle 32 (Fortsetzung). Angriffsversuche mit

Kessel II (25 Liter Salzlösung)

Nr. der Lösung	Salze im Liter g	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Messing Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Messing Gewichtsabnahme Mittel g	Rotguß Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Rotguß Gewichtsabnahme Mittel g	Dest. Wasser nachgespeist g	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mg O_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mg O_2/Liter
71	0,1213 Na_2SO_4 0,100 $MgCl_2$	0,0114 0,0080 0,0106	**0,0100**	0,0099 0,0096 0,0089	**0,0095**	— 0,0035 0,0031	**0,0033**	15	7,3	0,4
72	0,1213 Na_2SO_4 1,500 $MgCl_2$	0,0519 0,0654 0,0909	**0,0694**	0,0090 0,0077 0,0080	**0,0082**	0,0145 0,0107 0,0115	**0,0122**	15	8,8	0,2
73	1,8213 Na_2SO_4 0,100 $MgCl_2$	0,0099 0,0012 0,0012	**0,0041**	0,0062 0,0050 0,0051	**0,0054**	0,0030 0,0041 0,0046	**0,0039**	16½	7,8	0,5
74	1,8213 Na_2SO_4 1,500 $MgCl_2$	0,3333 0,2500 0,1901	**0,2578**	0,0052 0,0061 0,0064	**0,0059**	0,0080 0,0048 0,0036	**0,0055**	15	7,1	0,3
75	0,1213 Na_2SO_4 0,1263 $MgSO_4$	0,0050 0,0030 0,0035	**0,0038**	0,0067 0,0076 0,0062	**0,0068**	0,0097 0,0071 0,0076	**0,0081**	28½	8,7	0,7
76	0,1213 Na_2SO_4 1,8957 $MgSO_4$	0,1853 0,2068 0,3588	**0,2503**	0,0128 0,0140 0,0122	**0,0130**	+0,0040 +0,0035 +0,0006	**+0,0027**	24½	8,0	0,5
77	1,8213 Na_2SO_4 0,1263 $MgSO_4$	0,0070 0,0093 0,0180	**0,0114**	0,0051 0,0065 0,0052	**0,0056**	0,0052 0,0052 0,0051	**0,0052**	15	7,5	0,3
78	1,8213 Na_2SO_4 1,8957 $MgSO_4$	0,2722 0,2549 0,4234	**0,3168**	0,0114 0,0140 0,0137	**0,0130**	0,0029 0,0078 0,0036	**0,0048**	34,5	7,5	0,3
79	0,100 $MgCl_2$ 0,1263 $MgSO_4$	0,0350 0,0356 0,0232	**0,0313**	0,0086 0,0104 0,0102	**0,0097**	0,0054 0,0077 0,0072	**0,0068**	15	7,8	0,2
80	0,100 $MgCl_2$ 1,8957 $MgSO_4$	0,1871 0,2908 0,1713	**0,2164**	0,0089 0,0074 0,0076	**0,0080**	0,0020 0,0042 0,0033	**0,0032**	10	6,7	0,2
81	1,500 $MgCl_2$ 0,1263 $MgSO_4$	0,1642 0,0513 0,0591	**0,0915**	0,0060 0,0050 0,0059	**0,0056**	0,0089 0,0031 0,0051	**0,0057**	11	8,7	0,4
82	1,500 $MgCl_2$ 1,8957 $MgSO_4$	0,2911 0,2669 0,2226	**0,2602**	0,0055 0,0046 0,0054	**0,0052**	0,0044 0,0023 0,0018	**0,0038**	12½	8,2	0,2

Digitized by Google

Salzgemischen im Dampfkessel.

Kessel I (25 Liter destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtszunahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Einzelwerte g	Gesamt-Mittel g	Liter	zu Beginn mg O_2/Liter	am Ende mg O_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0010		+ 0,0060		0,0040					
	0,0009		+ 0,0070		0,0062		15	8,6	0,2	71
	0,0010		+ 0,0074		0,0064					
	0,0009		+ 0,0080		0,0057					
	0,0010		+ 0,0078		0,0070		15	8,6	—	72
	0,0009		+ 0,0070		0,0056					
	0,0009		+ 0,0026		0,0056					
	0,0008		+ 0,0022		0,0053		$16^1/_2$	8,7	1,0	73
	0,0010		+ 0,0022		0,0048					
	0,0009		+ 0,0041		0,0075					
	0,0010		+ 0,0045		0,0088		15	9,2	0,5	74
	0,0009		+ 0,0041		0,0077					
	0,0022		+ 0,0009		0,0071					
	0,0018		+ 0,0003		0,0071		$28^1/_2$	8,4	0,8	75
	0,0020		+ 0,0003		0,0093					
	0,0008		+ 0,0030		0,0039					
	0,0008		+ 0,0035		0,0058		$24^1/_2$	8,6	0,3	76
	0,0010	0,0013	+ 0,0044	+ 0,0044	0,0042	0,0060				
	0,0007		+ 0,0096		0,0066					
	0,0008		+ 0,0052		0,0077		15	8,3	0,2	77
	0,0007		+ 0,0091		0,0080					
	0,0009		+ 0,0013		0,0103					
	0,0008		+ 0,0020		0,0122		34,5	8,1	0,2	78
	0,0008		+ 0,0016		0,0109					
	0,0018		+ 0,0115		0,0066					
	0,0017		+ 0,0100		0,0065		15	8,0	0,1	79
	0,0013		+ 0,0109		0,0070					
	0,0007		+ 0,0071		0,0036					
	0,0008		+ 0,0071		0,0043		10	8,1	0,6	80
	0,0008		+ 0,0066		0,0035					
	0,0010		+ 0,0039		0,0068					
	0,0009		+ 0,0042		0,0075		11	9,1	0,8	81
	0,0013		+ 0,0050		0,0070					
	0,0010		+ 0,0060		0,0047					
	0,0007		+ 0,0054		0,0048		$12^1/_2$	8,8	0,5	82
	0,0007		+ 0,0049		0,0056					

Digitized by Google

Tabelle 33. Angriffsversuche mit verschiedenen Wässern

Dampfdruck: 16 Atm. Erste Ver-

Kessel II (25 l Wasser)

Nr. der Lösung	Art des Wassers	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtsabnahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel	
		Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g		zu Beginn mg O_2/Liter	am Ende mg O_2/Liter
83	Saalewasser (ungereinigt)	0,0007		0,0035		0,0031				
		0,0010		0,0038		0,0024		15	9,1	0,5
		0,0010	**0,0010**	0,0038	**0,0035**	0,0028	**0,0027**			
		0,0013		0,0021		0,0046				
		0,0012		0,0042		0,0025		15	9,0	0,6
		0,0008		0,0035		0,0007				
84	Saalewasser mit Kalk-Soda gereinigt	0,0018		0,0019		0,0021				
		0,0018		0,0022		0,0024		15	7,1	0,5
		0,0016	**0,0034**	0,0030	**0,0020**	0,0038	**0,0031**			
		0,0044		0,0021		0,0022				
		0,0058		0,0009		0,0048		15	7,4	0,9
		0,0050		0,0016		0,0031				
85	Saalewasser mit Natronlauge-Soda gereinigt	0,0025		0,0014		0,0036				
		0,0032		0,0010		0,0056		15	9,3	0,6
		0,0035	**0,0031**	0,0010	**0,0007**	0,0048	**0,0040**			
		0,0030		0,0000		0,0002				
		0,0030		0,0002		0,0046		15	9,3	1,1
		0,0034		0,0004		0,0050				
86	Luppewasser (ungereinigt)	0,0006		+ 0,0010		0,0026				
		0,0008		+ 0,0016		0,0065		15	9,1	0,3
		0,0015	**0,0011**	+ 0,0014	**+ 0,0015**	0,0022	**0,0031**			
		0,0010		+ 0,0012		0,0017				
		0,0014		+ 0,0020		0,0036		15	8,0	0,4
		0,0015		+ 0,0019		0,0023				
87	Luppewasser mit Kalk-Soda gereinigt	0,0015		+ 0,0019		0,0020				
		0,0016		+ 0,0032		0,0015		15	9,2	0,4
		0,0016	**0,0015**	+ 0,0006	**+ 0,0011**	0,0007	**0,0017**			
		0,0014		0,0000		0,0032				
		0,0020		+ 0,0006		0,0020		$15\frac{1}{2}$	8,0	0,2
		0,0010		+ 0,0004		0,0007				
88	Luppewasser mit Natronlauge-Soda gereinigt	0,0022		+ 0,0014		0,0024				
		0,0022		— 0,0026		0,0038		15	9,5	0,2
		0,0023	**0,0027**	+ 0,0012	Mittel nicht gebildet	0,0034	**0,0045**			
		0,0027		0,0041		0,0049				
		0,0033		0,0028		0,0063		15	8,7	0,5
		0,0032		0,0017		0,0060				

Digitized by Google

im Dampfkessel. (Siehe Tabelle 7 und 8 und Abb. 47.)

suchsreihe. Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel I (25 l destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtszunahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g		zu Beginn mgO_2/Liter	am Ende mgO_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0016	0,0020	+ 0,0054	+ 0,0051	0,0075	0,0056				
	0,0014		+ 0,0062		0,0076		15	9,1	0,2	
	0,0015		+ 0,0055		0,0078					83
	0,0014		+ 0,0034		0,0048					
	0,0013		+ 0,0052		0,0067		15	9,0	0,7	
	0,0014		+ 0,0062		0,0044					
	0,0023		—		0,0038					
	0,0022		—		0,0031		15	9,0	0,2	
	0,0023		—		0,0051					84
	0,0019		+ 0,0034		0,0035					
	0,0016		+ 0,0040		0,0025		15	9,1	1,0	
	0,0016		+ 0,0040		0,0039					
	0,0044		+ 0,0045		0,0028					
	0,0042		+ 0,0040		0,0048		15	10,3	0,5	
	0,0042		+ 0,0020		0,0039					85
	0,0016		+ 0,0027		0,0052					
	0,0016		+ 0,0085		0,0062		15	8,3	1,0	
	0,0016		+ 0,0060		0,0064					
	0,0014		+ 0,0066		0,0019					
	0,0014		+ 0,0072		0,0031		15	7,4	0,4	
	0,0016		+ 0,0065		0,0031					86
	0,0020		+ 0,0050		0,0076					
	0,0021		+ 0,0053		0,0056		15	8,5	0,1	
	0,0018		+ 0,0059		0,0058					
	0,0014		+ 0,0071		0,0043					
	0,0013		+ 0,0054		0,0072		15	9,3	0,8	
	0,0012		+ 0,0054		0,0050					87
	0,0025		+ 0,0064		0,0052					
	0,0026		+ 0,0044		0,0078		$15^1/_2$	8,4	0,2	
	0,0029		+ 0,0058		0,0076					
	0,0021		+ 0,0059		0,0062					
	0,0018		+ 0,0054		0,0067		15	8,7	0,0	
	0,0019		+ 0,0047		0,0068					88
	0,0028		+ 0,0037		0,0098					
	0,0023		+ 0,0027		0,0089		15	8,1	0,8	
	0,0028		+ 0,0021		0,0100					

Digitized by Google

Tabelle 33 (Fortsetzung). Angriffsversuche

Dampfdruck: 16 Atm. Zweite Ver-

Kessel II (25 l Wasser)

Nr. der Lösung	Art des Wassers	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtsabnahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Wasser nachgespeist
		Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	
83a	Saalewasser (ungereinigt)	0,0184 0,0411 [0,0077[1])]	**0,0293**	0,0018 + 0,0003 + 0,0003	Mittel nicht gebildet	0,0220 0,0241 0,0268	**0,0243**	600 Liter Saalewasser (ungereinigt) nachgespeist
84a	Saalewasser mit Kalk-Soda gereinigt	0,0029 0,0022 0,0012	**0,0021**	0,0069 — 0,0048	0,0059	0,0270 0,0248 0,0272	**0,0263**	614 Liter mit Kalk-Soda gereinigtes Saalewasser nachgespeist
85a	Saalewasser mit Natronlauge-Soda gereinigt	0,0016 0,0023 0,0016	**0,0018**	+ 0,0010 — 0,0034 + 0,0016	Mittel nicht gebildet	0,0158 0,0138 0,0178	**0,0158**	728 Liter mit Natronlauge-Soda gereinigtes Saalewasser nachgespeist

[1]) Mit starker Schlammschicht überzogen, von der Mittelbildung ausgeschlossen.

Digitized by Google

mit verschiedenen Wässern.

suchsreihe. Versuchsdauer: 480 Stunden.

Kessel I (25 l destilliertes Wasser)

Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme		Messing Gewichtsabnahme		Rotguß Gewichtsabnahme		Dest. Wasser nachgespeist	Sauerstoffgehalt im Kessel		Nr. der Lösung
	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g	Einzelwerte g	Mittel g		zu Beginn mgO_2/Liter	am Ende mgO_2/Liter	
Destilliertes Wasser	0,0064		0,0100		0,0713					
	0,0097		0,0154		0,0622		600	8,3	0,0	83a
	0,0103		0,0068		0,0690					
	0,0165	0,0118	0,0279	0,0208	0,1014	0,0920				
	0,0195		0,0380		0,0942		614	9,6	0,0	84a
	0,0165		0,0271		0,0982					
	0,0087		0,0189		0,1035					
	0,0101		0,0211		0,1091		728	7,8	0,2	85a
	0,0090		0,0217		0,1195					

Digitized by Google

Tabelle 26. Angriffsversuche mit Magnesiumchloridlösungen im Dampfkessel. (Abb. 35.)

Dampfdruck: 16 Atm. (Kontrollversuche: Nur Eisenplättchen in den Kesseln.) Versuchsdauer: 144 Stunden.

Kessel II (25 l Salzlösung)							Kessel I (25 l destilliertes Wasser)					
Nr. der Lösung	$MgCl_2$ im Liter g	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Destilliertes Wasser nachgespeist Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mgO_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mgO_2/Liter	Versuchsflüssigkeit	Eisen Gewichtsabnahme Einzelwerte g	Eisen Gewichtsabnahme Mittel g	Destilliertes Wasser nachgespeist Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel zu Beginn mgO_2/Liter	Sauerstoffgehalt im Kessel am Ende mgO_2/Liter
		0,0304						0,0056				
		0,0713		53	8,6	0,8		0,0052		53	8,9	0,4
		0,0238						0,0062				
3	0,300	0,0430	**0,0426**					0,0030				
		0,0448		32,5	8,9	0,4		0,0038		32,5	9,3	0,1
		0,0411						0,0034				
		0,0415						0,0049				
4	0,500	0,1042	**0,0825**	26	8,2	0,8		0,0056		26	8,3	1,5
		0,1017						0,0052				
		0,1182						0,0025				
5	0,700	0,1071	**0,1076**	22	8,2	1,0		0,0043		22	8,7	0,3
		0,0974						0,0042				
		0,0633						0,0037				
		0,0544		17,5	8,1	0,8		0,0038	**0,0040**	17,5	8,8	1,0
		0,0719						0,0037				
		0,2642						0,0059				
6	0,900	0,1624	**0,1442**	32,5	8,9	0,5		0,0057		32,5	9,0	0,2
		0,2515						0,0062				
		0,1307						0,0025				
		0,1726		17,5	8,2	0,5		0,0026		17,5	9,3	0,1
		0,2268						0,0029				
		0,1755						0,0017				
		0,2230		22	8,9	0,7		0,0011		22	9,5	1,1
		0,1690						0,0014				
9	1,500	0,1392	**0,1684**					0,0056				
		0,1358		23	8,1	0,1		0,0047		23	8,2	0,2
		—						0,0052				

Für die Redaktion verantwortlich: W. von Moellendorff, Berlin-Schlachtensee. — Verlag von Julius Springer in Berlin W.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Mitteilungen
aus dem
Materialprüfungsamt
und dem
Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung
zu Berlin-Dahlem

Sonderheft Nr. II

Inhalt

Bauer, O. und **W. Heidenhain.** Das Verhalten der Aluminium-Zink-Legierungen.
Bauer, O. und **O. Vollenbruck.** Die Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen.
Bauer, O. und **H. Arndt.** Das Verhalten einiger Metalle und Legierungen gegenüber der Einwirkung von Plastilin und freiem Schwefel.
Sachs, G. Festigkeitsuntersuchungen an Zink.
Saeftel, F. und **G. Sachs.** Festigkeitseigenschaften und Struktur einiger begrenzter Mischkristallreihen.
Schiebold, E. Die Verfestigungsfrage vom Standpunkt der Röntgenforschung.
Sachs, G. Die Härtung der Metalle.
Sachs, G. Zur Analyse des Zerreißversuches.
Seidl, E. und **E. Schiebold.** Das Verhalten inhomogener Aluminium-Gußblöckchen beim Kaltwalzen.
Sachs, G. und **E. Schiebold.** Wechselseitige Druckversuche an Aluminium.
Polanyi, M. und **G. Sachs.** Über Auslösung innerer Spannungen durch Glühen.
Polanyi, M. und **G. Sachs.** Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen.
Schiebold, E. Über graphische Auswertung von Röntgenphotogrammen.
Sachs, G. und **E. Schiebold.** Über Gitterlagen in deformierten Metallkristallen und Kristallhaufwerken.
Weißenberg, K. Der Aufbau der Kristalle.
I. Die Systematik der Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum.
II. Atomgruppen im Kristall und ihre physikalische Bedeutung.

Mit 316 Abbildungen

Berlin
Verlag von Julius Springer
1926

Preis RM 24.—

Digitized by Google

Digitized by Google

Mitteilungen
aus dem
Materialprüfungsamt
und dem
Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung
zu Berlin-Dahlem

Sonderheft Nr. II

Inhalt

Seite

Bauer, O. und **W. Heidenhain.** Das Verhalten der Aluminium-Zink-Legierungen . . 1
Bauer, O. und **O. Vollenbruck.** Die Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen 11
Bauer, O. und **H. Arndt.** Das Verhalten einiger Metalle und Legierungen gegenüber der Einwirkung von Plastilin und freiem Schwefel 16
Sachs, G. Festigkeitsuntersuchungen an Zink 22
Saeftel, F. und **G. Sachs.** Festigkeitseigenschaften und Struktur einiger begrenzter Mischkristallreihen 33
Schiebold, E. Die Verfestigungsfrage vom Standpunkt der Röntgenforschung . . . 61
Sachs, G. Die Härtung der Metalle 99
Sachs, G. Zur Analyse des Zerreißversuches 114
Seidl, E. und **E. Schiebold.** Das Verhalten inhomogener Aluminium-Gußblöckchen beim Kaltwalzen 127
Sachs, G. und **E. Schiebold.** Wechselseitige Druckversuche an Aluminium 173
Polanyi, M. und **G. Sachs.** Über Auslösung innerer Spannungen durch Glühen . . 188
Polanyi, M. und **G. Sachs.** Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen 191
Schiebold, E. Über graphische Auswertung von Röntgenphotogrammen 201
Sachs, G. und **E. Schiebold.** Über Gitterlagen in deformierten Metallkristallen und Kristallhaufwerken 211
Weißenberg, K. Der Aufbau der Kristalle 216
I. Die Systematik der Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum . . 216
II. Atomgruppen im Kristall und ihre physikalische Bedeutung 242

Mit 316 Abbildungen

Berlin
Verlag von Julius Springer
1926

Digitized by Google

Digitized by Google

Das Verhalten der Aluminium-Zink-Legierungen.

Von **O. Bauer** und **W. Heidenhain**[1]).

Die Untersuchungen über das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Aluminium-Zink-Legierungen schienen mit dem in Abb. 1 nach den Arbeiten von Rosenhain und Archbutt, Bauer und Vogel[2]), ergänzt durch Sander und Meißner[3]), wiedergegebenen Schaubild zum Abschluß gekommen zu sein. 1922 veröffentlichten jedoch Hanson und Gayler[4]) eine neue Arbeit über Aluminium-Zink, vgl. Abb. 2, die die bisherigen Ergebnisse zum Teil wieder umstößt.

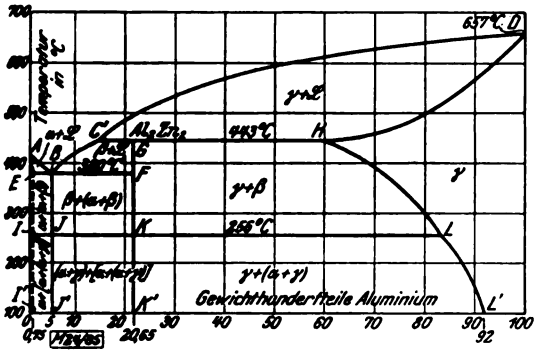


Abb. 1. Zustandschaubild der Aluminium-Zink-Legierungen nach O. Bauer und O. Vogel, vervollständigt durch Sander und Meißner.

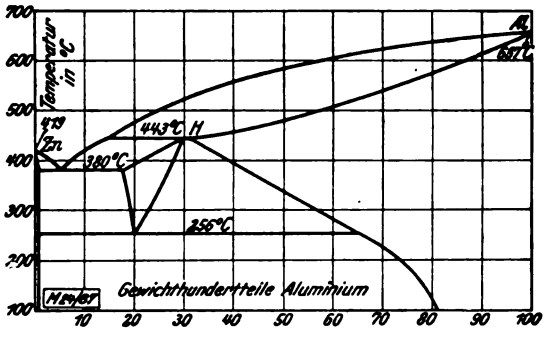


Abb. 2. Zustandschaubild der Aluminium-Zink-Legierungen nach Hanson und Gayler.

Im Hinblick auf die großen Schwierigkeiten, die gerade die Aluminium-Zink-Legierungen der thermischen und mikroskopischen Konstitutionsforschung gemacht haben und die auch die Ursache dafür waren, daß fast jeder Bearbeiter dieser Legierungsreihe zu einem anderen Ergebnis kam, versuchten wir durch Ermittlung einiger physikalischer Eigenschaften der Aluminium-Zink-Legierungen darüber Aufschluß zu gewinnen, ob dem in Abb. 1 wiedergegebenen alten oder dem in Abb. 2 dargestellten neuen Schaubild größere Wahrscheinlichkeit zukommt. Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf:

1. Ermittlung der Gesamtschwindung,
2. Ermittlung der Neigung zur Lunkerbildung,
3. Bestimmung der Grenzen, innerhalb welcher die Aluminium-Zink-Legierungen zur Unbeständigkeit neigen,
4. Ermittlung der Schlagfestigkeit,
5. Verhalten der Legierungen gegenüber dem Angriff von Säure, Lauge und Kochsalzlösung.

[1]) **Original**: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 221. 1924.

[2]) **In der** Arbeit: Beitrag zur Kenntnis der Aluminium-Zink-Legierungen von O. Bauer und O. Vogel (Mitt. Materialpr.-Amt 1915, S. 146) findet sich eine kritische Besprechung sämtlicher älteren Arbeiten.

[3]) Sander und Meißner: Zur Kenntnis der Konstitution der Aluminium-Zink-Legierungen. Z. Metallkunde 1922, S. 385.

[4]) Hanson und Gayler: A further study of the alloys of aluminium and zinc. J. Inst. Metals Nr. 1, Bd. 27, S. 267. 1922.

Digitized by Google

Gesamtschwindung (Sandguß und Kokillenguß).

Zur Herstellung der Legierungen verwandten wir sehr reines Hüttenaluminium (0,16 % Si und 0,12 % Fe)[1]) und nahezu chemisch reines Zink (purissimum pro Analysi).

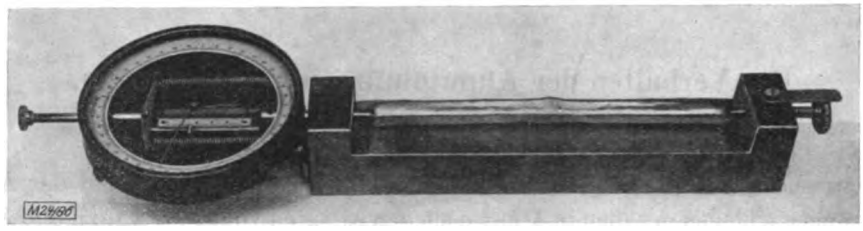


Abb. 3. Vorrichtung zur Messung der Länge der Probestäbe.

Als Gußform für die Probestäbe diente ein stählernes Joch nach Keep[2]), dessen Stirnflächen geschliffen und poliert waren. Der Abstand der beiden Stirnflächen (Länge des Gußstabes) betrug bei 20 ° C genau 250 mm. Zwischen den Stirnflächen konnte je nach Bedarf eine gestampfte und getrocknete Sandform oder eine eiserne Form (für Kokillenguß) eingefügt werden. Die Form war oben offen zur Beobachtung der erstarrenden Oberfläche der Schmelzen. Die Gießtemperatur wurde gemessen. Die Einwagen von Zink und Aluminium waren so bemessen, daß das Volumen der Gußstäbe etwa 45 ccm betrug. Nach dem Erkalten der Probestäbe auf Zimmerwärme wurde ihre Länge bei 20 ° C mittels des in Abb. 3 wiedergegebenen Fühlhebelgerätes[3]) ausgemessen.

Zahlentafel 1. Gesamtschwindmaß der Aluminium-Zink-Legierungen.

Nr. der Schmelze	Zusammensetzung in %		Gießtemperatur	Gesamtschwindung φ in %	
	Zn	Al	° C	Kokillenguß	Sandguß
1	100	—	620	1,61	1,27
2	99,5	0,5	620	1,27	1,26
3	98,5	1,5	620	1,23	1,12
4	97,5	2,5	620	1,21	1,06
5	96,5	3,5	620	1,31	1,13
6	95	5	600	1,60	1,18
7	92	8	600	1,43	1,30
8	86	14	530	1,48	1,37
9	84	16	530	1,46	1,38
10	80	20	560	1,30	1,26
11	78,35	21,65	560	1,24	1,12
12	75	25	580	1,25	1,13
13	65	35	624	1,29	1,25
14	55	45	640	1,36	1,26
15	45	55	670	1,38	1,31
16	40	60	680	1,33	1,28
17	35	65	690	1,34	1,31
18	30	70	700	1,36	1,31
19	25	75	700	1,49	1,38
20	20	80	700	1,55	1,42
21	15	85	700	1,68	1,52
22	10	90	700	1,70	1,61
23	5	95	700	1,77	1,68
24	0	100	710	1,78	1,74

In Zahlentafel 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt und in Abb. 4 unter Zugrundelegung des Erstarrungsschaubildes von O. Bauer und O. Vogel aufgetragen.

Aus Zahlentafel 1 und Abb. 4 ergibt sich folgendes:

1. In allen Fällen weisen die Kokillengüsse größere Gesamtschwindung auf als die Sandgüsse. Bei den reinen Metallen Zink und Aluminium

[1]) Das Aluminium wurde in dankenswerter Weise von den Vereinigten Aluminiumwerken, Lautawerk, zur Verfügung gestellt.

[2]) Martens-Heyn: Materialienkunde Bd. II A, S. 457.

[3]) Das Gerät ist nach dem Grundsatz der Federwage von O. Leßner in Dresden gebaut worden. Die größte Meßgenauigkeit beträgt $^1/_{1000}$ mm.

Digitized by Google

tritt dieses verschiedene Verhalten vor allem beim Zink in Erscheinung, während der Unterschied bei Aluminium nur unerheblich ist. Es ist nicht unmöglich, daß die Modifikationsänderung des Zinkes bei etwa 340 ° C hierbei eine Rolle spielt.

2. Durch Zusatz von Aluminium zum Zink wird das Schwindmaß des Zinkes stark verringert. Bei 2,5 % Al war beim Kokillen- und auch beim Sandguß der Tiefpunkt der Schwindung erreicht. Bei höherem Aluminiumgehalt stieg die Schwindung wieder an und erreichte beim Kokillenguß bei der eutektischen Zusammensetzung B (5 % Al) einen ausgeprägten Höchstwert. Beim Sandguß war bei B kein Höchstwert der Schwindung zu beobachten[1]).

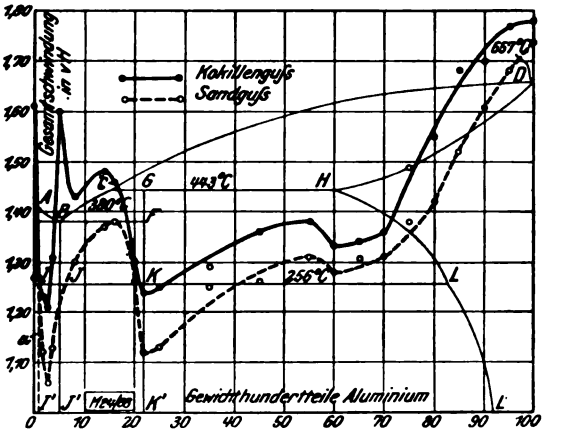


Abb. 4. Gesamtschwindmaß der Aluminium-Zink-Legierungen.

3. Alle anderen im Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild ausgezeichneten Punkte weisen beim Kokillen- und auch beim Sandguß ausgeprägte Knickpunkte in den Schwindungskurven auf.

Von Punkt *O*, dem Endpunkt der primären Ausscheidung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 aus der flüssigen Schmelze, sinkt die Schwindung bis zur Konzentration der reinen Verbindung (Punkt *G*) stark ab. Von Punkt *G* bis *H* (Mischkristallgrenze der γ-Mischkristalle) steigt die Schwindung langsam an, um sich alsdann steil bis zur hohen Schwindung des reinen Aluminiums zu erheben.

Der Verlauf der Schwindungskurven schließt sich dem Bauer-Vogelschen Erstarrungsschaubilde (Abb. 1) ungezwungen an. Das von Hanson und Gayler neu aufgestellte Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild (Abb. 2), das die chemische Verbindung Al_2Zn_3 verneint und den Endpunkt *H* der Mischkristallgrenze der γ-Mischkristalle bei etwa 32 % Al annimmt, findet in der Schwindungskurve keine Stütze.

Neigung zur Lunkerbildung.

Einigen Aufschluß über die Neigung zur Lunkerbildung ergab bereits die Beobachtung der Oberflächen der Gußstäbe für die Ermittlung des Gesamtgeschwindmaßes. Das reine Zink wies die stärkste Lunkerbildung auf. Beim Aluminium war ebenfalls Lunkerneigung vorhanden, sie war jedoch trotz des höheren Gesamtschwindmaßes geringer als beim Zink.

Beim Zink genügte bereits ein Gehalt von 0,5 % Al, um bei den gewählten Stababmessungen und Abkühlungsverhältnissen die Lunkerbildung auf ein Mindestmaß herabzudrücken; bei 1,5 % Al war sie völlig verschwunden, um erst bei 3,5 und namentlich bei 5 % Al wieder in verstärktem Maße zu erscheinen. Da es sich aber bei diesen Stäben nur um geringe Querschnitte handelte, bei denen selbst bei den Sandgüssen die Abkühlung vom äußeren Umfang nach der Stabmitte zu verhältnismäßig rasch vor sich ging, so wurden größere Blöckchen in eiserne Formen (Kokillenguß) und in Sandformen (Sandguß) von 70 ccm Fassungsraum gegossen.

Die zinkreichen Kokillen- und Sandgüsse zeigten ganz ähnliche Lunkererscheinungen wie die Probestäbe. Auch hier trat die stärkste Lunkerbildung beim reinen Zink und bei der eutektischen Legierung mit 5% Zn auf.

[1]) Der Versuch wurde dreimal wiederholt; immer wieder stellte sich die gleiche Erscheinung ein.

Digitized by Google

Bei den Kokillengüssen wiesen außerdem die aluminiumreicheren Schmelzen mit Gehalten zwischen 16 und 65% Al starke Saugtrichter auf. Vom Fuß der Saugtrichter gingen vielfach Schrumpfungsrisse aus. Bei den aluminiumreichen Sandgüssen zeigten die erstarrten Schmelzen eine glatte Oberfläche ohne Saugtrichter und ohne Schwindungshohlräume, erst von etwa 80% Al trat auf der Oberfläche der Schmelzen zunächst eine schwache, allmählich tiefer werdende Einsenkung auf.

Zwischen Lunkerneigung und Gesamtschwindmaß besteht hiernach, vor allem bei den zinkreichen Kokillengüssen, ein unverkennbarer Zusammenhang; weniger deutlich tritt er bei den Sandgüssen hervor, so weist z. B. die eutektische Legierung mit 5% Zn wohl einen Höchstwert der Lunkerbildung, nicht aber einen solchen der Schwindung auf.

Für die Praxis des Zinkgusses ergibt sich aus obigen Versuchen die wichtige Tatsache, daß bereits ein kleiner Zusatz von Aluminium zum Zink (etwa bis 1,5% Al) nicht nur die Gesamtschwindung, sondern auch die Lunkerbildung auf ein Mindestmaß herabdrückt. Sehr ungünstig verhält sich jedoch die eutektische Legierung mit 5% Zn; sie weist beim Kokillen- und auch beim Sandguß ein Höchstmaß der Lunkerbildung auf.

Schwindung und Lunkerneigung des reinen Aluminiums können durch Zusätze von Zink ebenfalls vermindert werden. Die Wirkung ist jedoch weniger stark als beim Zink; sie erreicht ihre Grenze etwa bei der Mischkristallgrenze der γ-Mischkristalle (siehe Abb. 1).

Grenzen, innerhalb welcher die Aluminium-Zinglegierungen zur Unbeständigkeit neigen.

Die leichte Bearbeitbarkeit, die schöne silberglänzende Farbe, das dichte Gefüge und die gute Gießbarkeit bei ausreichenden Festigkeitseigenschaften lassen die Zink-Aluminiumlegierungen für Gußstücke, insbesondere für den Spritz- oder Fertigguß als besonders geeignet erscheinen. Die praktischen Erfahrungen, die mit diesen Legierungen gemacht wurden, sind jedoch vielfach sehr wenig befriedigend ausgefallen. Im Laufe der Zeit, oft erst nach Monaten und Jahren, begannen sie zu „arbeiten". Aus ihnen hergestellte Fertiggußstücke verzogen sich, es traten Änderungen der Abmessungen auf, die zu Rißbildungen und Brüchen führten.

A. Kaufmann hat in seinem Vortrag über Spritzgußlegierungen[1]) ausführlich auf dieses ungünstige Verhalten hingewiesen; in dem sich an den Vortrag anschließenden Meinungsaustausch hat insbesondere Müller umfangreiche Belege für die Unbeständigkeit der Zink-Aluminiumlegierungen erbracht. Unbeantwortet blieb aber bisher die Frage, ob sich diese Veränderungen über die ganze Legierungsreihe von Zink bis zum Aluminium erstreckten, ob bestimmte Abkühlungsverhältnisse (schnelle, langsame Abkühlung) sie begünstigen oder verhinderten, und schließlich die Frage über die eigentliche Ursache dieser, die praktische Verwendung der Zink-Aluminiumlegierungen in hohem Maße beeinträchtigenden Erscheinung. Zur Klärung obiger Fragen stellten wir die nachfolgend beschriebenen Versuche an.

Längenänderungen im Laufe der Zeit.

Wir verwandten zu diesen Versuchen die gleichen Probestäbe, die schon zur Feststellung des Gesamtschwindmaßes (Kokillenguß und Sandguß) gedient hatten. Da aber seit dem Guß der Probestäbe bereits Wochen verstrichen waren, in denen bereits Längenänderungen der Stäbe eingetreten sein konnten, so versuchten wir nachträglich wieder den Gefügezustand hervorzurufen, der etwa dem Zustand der Stäbe unmittelbar nach dem Guß entsprach. Wir verfuhren dabei wie folgt: Zunächst ließen wir, um eine einheitliche Grundlage für die Messungen zu gewinnen, sämtliche Probestäbe 36 St. lang bei 230 ° C an. Es durfte angenommen werden,

[1]) Z. Metallkunde 1922, S. 8.

Digitized by Google

daß hierdurch die etwa vorhandenen Gußspannungen beseitigt und die völlige Aufspaltung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 in die beiden Endmischkristalle α und γ erreicht war[1]).

Hierauf wurden sämtliche Probestäbe auf eine möglichst genaue Länge von 230 mm gebracht, die Endflächen geschliffen und poliert und die endgültige Länge mittels des in Abb. 3 wiedergegebenen Gerätes ausgemessen. Diese Längenabmessungen wurden für die nachfolgend beschriebenen Dauermessungen als Nullwerte angenommen. Nunmehr wurden alle Probestäbe 6 St. lang auf 320° C erhitzt und in Eiswasser abgeschreckt.

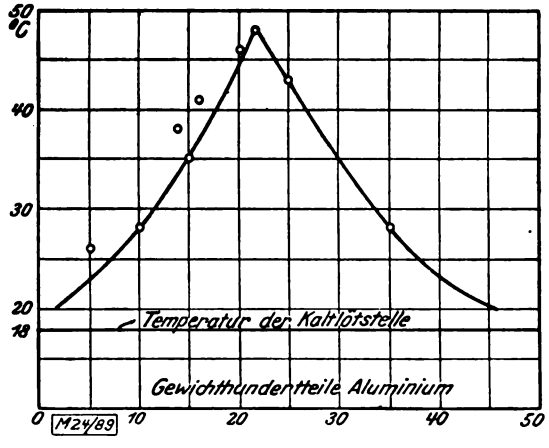


Abb. 5. Wärmetönung der Legierungsreihe Al-Zn.

Nach dem Herausnehmen der Probestäbe aus dem Wasserbade von 0° C konnte in dem Zeitabschnitt bis zum Ausgleich der Temperatur auf Zimmerwärme, vor allem bei den Legierungen in der Umgebung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 eine starke Wärmetönung beobachtet werden. Der Höchstwert der Wärmetönung trat genau bei der der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 entsprechenden Zusammensetzung auf. Temperaturmessungen mittelst eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes ergaben hier eine Temperaturerhöhung bis auf 48° C. Links und rechts von der chemischen Verbindung klangen die Wärmetönungen allmählich ab. In Abb. 5 sind die gefundenen Temperaturerhöhungen aufgetragen[2]).

Nach 24 St. hatten sich alle Probestäbe auf Zimmerwärme (20° C) abgekühlt. Nunmehr wurde die Länge der Probestäbe erneut festgestellt. In Abb. 6 und 7 bedeuten die stark ausgezogenen Linienzüge die Längenänderungen der Probestäbe nach dem Abschrecken gegenüber der als Nullinie angenommenen Länge vor dem Abschrecken. Die beiden stark ausgezo-

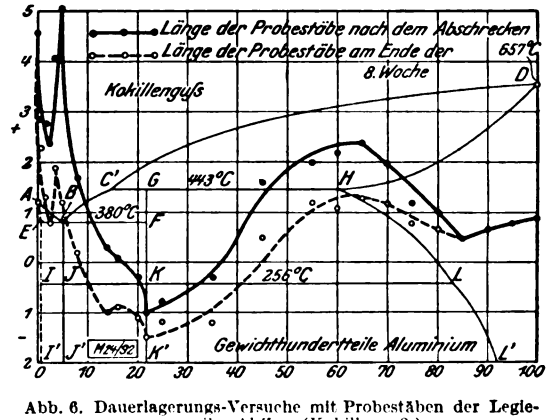


Abb. 6. Dauerlagerungs-Versuche mit Probestäben der Legierungsreihe Al-Zn. (Kokillenguß.)

[1]) Es sei aber bemerkt, daß nach den früheren Untersuchungen von Bauer und Vogel der endgültige Gefüge-Gleichgewichtszustand, soweit er die Umsetzung der sich primär ausscheidenden γ-Mischkristalle zu der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 bei 443° C betrifft, namentlich beim Kokillenguß nicht erreicht wird; hierzu sind höhere Anlaßgrade (in der Nähe von 400° C) erforderlich. Da aber dieser endgültige Gleichgewichtszustand sich auch bei den in der Praxis üblichen Abkühlungsverhältnissen nicht einstellt, so beschränkten wir uns ebenfalls lediglich auf die völlige Aufspaltung der Verbindung Al_2Zn_3, soweit sie sich bei den gewählten Versuchsbedingungen hatte bilden können.

[2]) Dieser Versuch zeigte, daß bereits Zimmerwärme genügt, um die durch das Abschrecken unterdrückte Aufspaltung der Verbindung Al_2Zn_3 in die Endmischkristalle α und γ einzuleiten. Die Untersuchung des Kleingefüges ergab jedoch, daß die Aufspaltung nur sehr wenig weitgehend und nur an den Korngrenzen der Kristallite eingetreten war. Selbst nach $1^1/_2$jähriger Lagerung bei Zimmerwärme waren die Kristallite noch nicht völlig aufgespalten, immerhin war der Zerfall schon recht weit gediehen. Nach Erwärmung auf 230° C zeigten schließlich alle Schliffe völlige Aufspaltung der Verbindung Al_2Zn_3 in die Endmischkristalle α und γ.

Digitized by Google

genen Linienzüge für Kokillenguß, Abb. 6, und Sandguß, Abb. 7, zeigen zwar in der Größenordnung der Längenänderungen Abweichungen, in ihrem Gesamtverlauf dagegen Übereinstimmung. Beide Linienzüge schneiden die Nullinie etwa an den gleichen Stellen. Zwischen 0 und 15% und zwischen 40 und 100% Al ergibt sich als Folge des Abschreckens bei 320 ° C eine Zunahme, zwischen 15 und 40% Al eine Abnahme der Länge der Stäbe.

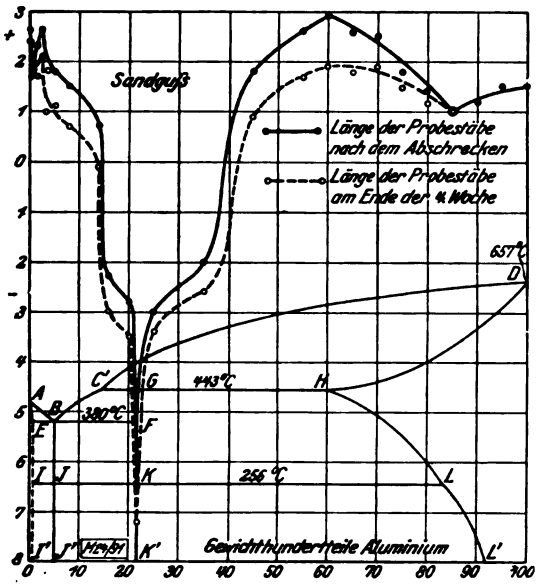


Abb. 7. Dauerlagerungs-Versuche mit Probestäben der Legierungsreihe Al-Zn. (Sandguß.)

Ein deutlich ausgeprägtes Minimum (insbesondere beim Sandguß, Abb. 7) tritt bei der chemischen Verbindung mit 21,65% Al (Punkt *G* des Zustandschaubildes), ein Maximum bei etwa 60% Al (Punkt *H* des Zustandschaubildes) auf. In Übereinstimmung mit dem Verlauf der Schwindungskurve, Abb. 4, zeigt auch hier die Kurve für Kokillenguß, Abb. 6, bei der eutektischen Zusammensetzung von 5% Al einen Höchstwert der Längenzunahme. Bei diesen Längenmessungen ist jedoch zu berücksichtigen, daß sie erst 24 St. nach erfolgtem Abschrecken durchgeführt werden konnten. Namentlich bei der Zusammensetzung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 setzt die Aufspaltung der Verbindung in die beiden Endmischkristalle α und γ unter starker Wärmeentwicklung (vgl. Abb. 5) unmittelbar nach dem Abschrecken ein. Wie im nachfolgenden gezeigt wird, ist mit dieser Aufspaltung eine Volumenverringerung (Verkürzung der Probestäbe) verbunden. Es ist daher anzunehmen, daß die Längen der Probestäbe bei und in unmittelbarer Umgebung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 nach 24 St. bereits weitgehende Verkürzungen erfahren haben, die nicht zur Messung gekommen waren.

Die Wiederholung der Längenmessungen erfolgte in achttägigen Abständen, sie erstreckte sich insgesamt über 8 Wochen. Hierbei ergab sich folgendes: Mit Ausnahme der reinen Metalle Zink und Aluminium, sowie der aluminiumreichen Legierungen mit 83—100% Al waren während der Meßperiode sämtliche Probestäbe mehr oder weniger in Bewegung. Sie zeigten dabei eine von Messung zu Messung fortschreitende Verkürzung gegenüber der Länge nach dem Abschrecken.

Mit den Messungen wurde aufgehört, sobald eine deutliche Längenänderung mit der zur Verfügung stehenden Meßvorrichtung (Abb. 3) nicht mehr feststellbar war, sobald sich also scheinbar ein stabiler Zustand eingestellt hatte.

In Abb. 6 und 7 sind die Gesamtverkürzungen gegenüber den Längen der abgeschreckten Probestäbe strichpunktiert eingezeichnet. Die Verkürzung war nicht einheitlich, auch wurde der scheinbare Ruhezustand bei den beiden Reihen Kokillenguß und Sandguß nicht zu gleichen Zeiten erreicht. Bei den Kokillengußstäben (Abb. 6) waren im allgemeinen die feststellbaren Verkürzungen größer und erstreckten sich über einen längeren Zeitraum (bis zu 8 Wochen) als bei den Sandgußstäben, bei denen vielfach bereits nach 4 Wochen keine deutlichen Längenänderungen mehr wahrgenommen werden konnten. Um zu prüfen, ob die Probestäbe am Ende der Meßperioden wirklich einen stabilen Endzustand erreicht hatten, unterzogen wir sie schließlich noch einem künstlichen Schnellalterungs-Verfahren. Sie wurden hierbei 24 St. auf 230 ° C angelassen und nach dem Erkalten auf Zimmerwärme ausgemessen. Das Verfahren wurde dreimal wiederholt.

Digitized by Google

Es zeigte sich, daß mit Ausnahme der reinen Metalle und der Legierungen mit 83—100% Al, die auch jetzt keine Längenänderung erlitten hatten, sämtliche Probestäbe noch nicht zur Ruhe gekommen waren, sondern zum Teil noch weitere Längenänderungen erfuhren, die von gleichzeitiger Verkrümmung der Probestäbe begleitet waren, so daß eine genaue Längenmessung nicht möglich war.

Die ersten Verkrümmungen traten an den Probestäben mit einer der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 entsprechenden Zusammensetzung sowie an den unmittelbar benachbarten Legierungen auf. Das wiederholte Anlassen hatte zur Folge, daß immer weitere Probestäbe, sowohl nach der Zink- wie auch nach der Aluminiumseite der Verwerfung und Verkrümmung anheimfielen.

Die Versuche zeigen jedenfalls, daß die in Abb. 6 und 7 aufgetragenen Längenänderungen der abgeschreckten Probestäbe noch keineswegs einem endgültigen Ruhezustand entsprechen, sondern daß ihnen nur eine qualitative Bedeutung zukommt. Die Verwerfungen, Verkrümmungen und Längenänderungen der Zink-Aluminiumlegierungen setzen sich vielmehr über erheblich längere Zeitdauer, allmählich immer schwächer werdend, fort. Sie sind eine unmittelbare Folge der bereits bei Zimmerwärme einsetzenden Aufspaltung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 in die beiden Endmischkristalle α und γ, die unter Volumenverminderung vor sich geht. Da bei den praktischen Abkühlungsverhältnissen, vor allem beim Kokillenguß und beim Spritzguß, das endgültige Gefügegleichgewicht (α- und γ-Mischkristalle) nie vollständig erreicht wird, so ist bei allen Zink-Aluminiumlegierungen innerhalb des Erstreckungsbereiches der chemischen Verbindung Al_2Zn_3, also von 0,75 bis etwa 83% Al mit nachträglichen Längen- oder Volumenänderungen zu rechnen.

Lediglich die aluminiumreichen Legierungen mit 83—100% Al, die aus einheitlichen γ-Mischkristallen bestehen, erleiden selbst nach schneller Erstarrung keine nachträglichen Änderungen des Volumens oder der Länge. Für den Spritz- oder Fertigguß, bei dem Innehaltung der Maße Grundbedingung ist, dürften nach obigen Untersuchungen die Zink-Aluminiumlegierungen mit Gehalten zwischen 0,75 und 83% Al ausscheiden.

Schlagfestigkeit.

Zugfestigkeit und Härte der ganzen Legierungsreihe Zink-Aluminium sind schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]). Es erschien erwünscht, auch die Schlagfestigkeit zu bestimmen. Benutzt wurden dieselben Gußstäbe, die schon zur Ermittlung des Gesamtschwindmaßes und zur Feststellung der Grenzen der Unbeständigkeit gedient hatten.

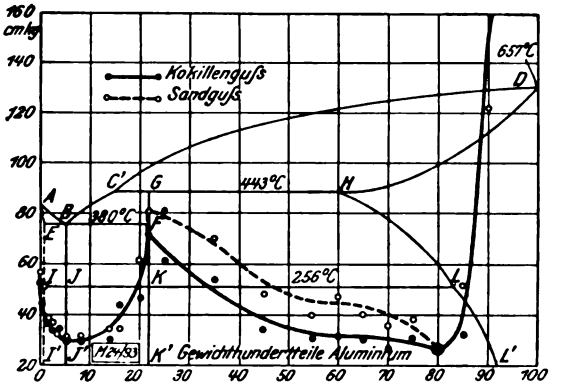


Abb. 8. Kerbzähigkeit der Aluminium-Zink-Legierungen.

Die Kokillen und auch die Sandgußstäbe lagen hiernach im angelassenen Zustand vor. Die Abmessungen der Kerbschlagproben waren $8 \times 10 \times 100$ mm[2]). Als Prüfmaschine diente ein kleines 150-cmkg-Pendelschlagwerk von

[1]) In der Arbeit von Bauer-Vogel: Beitrag zur Kenntnis der Aluminium-Zink-Legierungen (Int. Z. Metallogr. Bd. 8, S. 101. 1916), sind die bisher veröffentlichten Angaben über Zugfestigkeit und Härte zusammengestellt.

[2]) Kerbtiefe = 5 mm; Durchmesser der Bohrung = 1,3 mm.

Digitized by Google

Louis Schopper in Leipzig. Die Ergebnisse der Kerbschlagversuche sind in Zahlentafel 2 zusammengestellt und in Abb. 8 unter Zugrundelegung des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes von Bauer-Vogel aufgetragen.

Zahlentafel 2. Kerbschlagversuche.

Nr.	Chemische Zusammensetzung		Kokillenguß (angelassen) Spez. Schlagarbeit		Sandguß (angelassen) Spez. Schlagarbeit		Nr.	Chemische Zusammensetzung		Kokillenguß (angelassen) Spez. Schlagarbeit		Sandguß (angelassen) Spez. Schlagarbeit	
	Zink %	Aluminium %	Einzelwerte cmkg/qcm	Mittel cmkg/qcm	Einzelwerte cmkg/qcm	Mittel cmkg/qcm		Zink %	Aluminium %	Einzelwerte cmkg/qcm	Mittel cmkg/qcm	Einzelwerte cmkg/qcm	Mittel cmkg/qcm
1	100	0	49,0 57,0	53,0	50,5 63,4	56,9	13	65,0	35,0	44,0 63,6	53,8	70,0 70,0	70,0
2	99,5	0,5	42,7 46,0	44,4	62,0 40,0	51,0	14	55,0	45,0	46,0 21,4	33,7	48,0 48,8	48,4
3	98,5	1,5	34,8 37,0	36,3	34,5 42,0	38,2	15	45,0	55,0	22,0 40,0	31,0	41,0 38,8	39,9
4	97,5	2,5	33,4 35,4	34,4	34,9 38,3	36,6	16	40,0	60,0	34,5 29,0	31,8	47,7 47,0	47,4
5	96,5	3,5	33,6 34,8	34,2	34,0 31,9	33,0	17	35,0	65,0	30,2 30,7	30,5	43,5 38,3	40,9
6	95,0	5,0	29,4 30,0	29,7	30,5 30,7	30,6	18	30,0	70,0	27,0 26,5	26,8	42,4 29,6	36,0
7	92,0	8,0	29,5 30,0	29,8	30,9 32,1	31,5	19	25,0	75,0	32,0 29,0	30,5	36,1 40,6	38,3
8	86,0	14,0	32,0 28,2	30,1	35,5 32,8	34,2	20	20,0	80,0	25,5 27,2	26,4	21,0 31,3	26,2
9	84,0	16,0	48,0 39,0	43,5	35,6 33,3	34,5	21	15,0	85,0	38,0 27,0	32,5	54,4 50,0	52,2
10	80,0	20,0	48,3 44,7	46,5	68,0 55,0	62,0	20	10,0	90,0	168,0 169,0	168,5	110,0 137,2	123,5
11	78,35	21,65	67,0 77,6	72,0	80,0 82,0	81,0	23 24	5,0 0	95,0 100	nicht vollständig gebrochen		nicht vollständig gebrochen	
12	75,0	25,0	57,0 66,0	61,5	89,0 74,0	81,5							

Ausgehend vom reinen Zink sinkt zunächst die Kerbzähigkeit der Legierung bis etwa zur eutektischen Konzentration mit 5% Al. Von da ab erhebt sich sie zunächst langsam, um von etwa 15% Al an schnell bis zu einem ausgesprochenen Höchstwert bei einer der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 entsprechenden Zusammensetzung mit 21,65% Al anzusteigen. Von da ab sinkt sie wieder regelmäßig bis nahe an die dem Punkte *L* entsprechende Konzentration und erhebt sich alsdann steil zu der hohen Kerbzähigkeit des reinen Aluminiums.

Auffallend erscheint, daß von *K* bis *L* die Kerbzähigkeit der Kokillengüsse trotz des dreimaligen Anlassens bei 230° (vgl. den Abschnitt S. 4) immer noch höher war als bei den Sandgüssen. Die Erklärung dürfte in der unvollständigen Einstellung des Gleichgewichtes beim beschleunigten Durchgang durch das Erstarrungsintervall zu suchen sein. (Vgl. auch die Fußnote 1, S. 5). Alles in allem schmiegt sich auch die Kurve der Kerbzähigkeit innig an das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild von Rosenhain und Archbutt und von Bauer und Vogel an, weniger gut an das neu aufgestellte Diagramm von Hanson und Gayler.

Digitized by Google

Verhalten der Zink-Aluminium-Legierungen gegenüber dem Angriff von Säure, Lauge und Kochsalzlösung.

Die Versuche erstreckten sich auf das Verhalten der Legierungsreihe Zink-Aluminium gegenüber dem Angriff von

1. verdünnter Salzsäure ($^1/_{50}$ normal),
2. verdünnter Natronlauge ($^1/_{50}$ normal),
3. 1%-haltiger Kochsalzlösung.

Benutzt wurden die Reststücke der zu den Kerbschlagversuchen verwendeten Probestäbe. Sie wurden auf gleiche Abmessungen gebracht, gewogen und immer je zwei Proben gleichzeitig in Glasgefäße, die je 2 l der Angriffsflüssigkeit enthielten, eingehängt. Nach 30 Tagen wurden die Proben herausgenommen, gereinigt, getrocknet und zurückgewogen. Alle drei Versuchsreihen wurden zweimal durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 9 unter Zugrundelegung des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes von O. Bauer und O. Vogel aufgetragen.

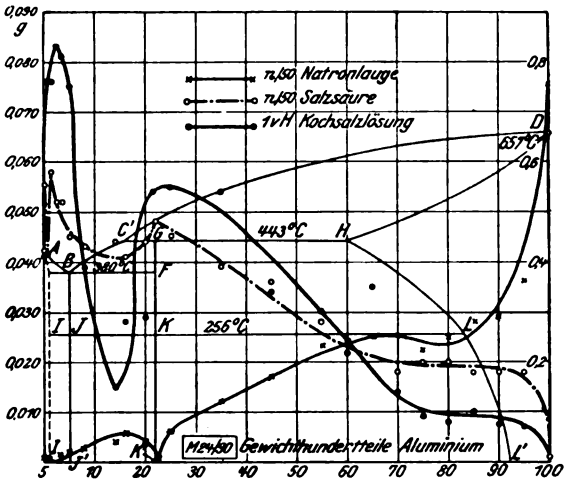


Abb. 9. Angriffsversuche mit Natronlauge, Salzsäure und Kochsalzlösung auf Aluminium-Zink-Legierungen.

Versuch 1 mit $^n/_{50}$-Salzsäure (Maßstab: 0,1 = 2 cm in Abb. 9). Die Löslichkeitskurve besitzt drei ausgezeichnete Punkte. Zunächst fällt die Löslichkeit des reinen Zinks bei einem kleinen Zusatz von Aluminium (0,5% Al) stark ab, wird jedoch die Mischkristallgrenze der α-Mischkristalle überschritten, so steigt sie wieder an (1,5% Al).

Der Versuch zeigt, daß es möglich ist, die Säurelöslichkeit eines unedlen Metalles durch Zusatz eines edleren zu verringern, sofern die beiden Metalle Mischkristalle bilden und die Mischkristallgrenze nicht überschritten wird. Ein weiterer ausgesprochener Höchstwert der Löslichkeit tritt bei einer der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 entsprechenden Zusammensetzung (mit 21,65% Al) auf. Zu beachten ist allerdings, daß durch die vorausgegangene Anlaßbehandlung die Verbindung Al_2Zn_3 bereits in die beiden Endmischkristalle α und γ zerfallen war, das Gefüge entspricht also hier einem innigen Eutektoid-ähnlichen Gemenge von α- und γ-Mischkristallen.

Von diesem Punkt an sinkt die Löslichkeit ziemlich regelmäßig bis zu der geringen Löslichkeit des reinen Aluminiums. Der Angriff erfolgte bei der gesamten Legierungsreihe unter Wasserstoffentwicklung. Nach Beendigung der Angriffsversuche zeigten die unter Wasser abgespülten und mit einer Bürste gereinigten Proben im zinkreichen Teil der Legierungsreihe starke Korrosion.

Versuch 2 mit $^n/_{50}$-Natronlauge (Maßstab: 0,01 g = 2 cm in Abb. 9). Die Löslichkeitskurve zeigt einen fast genau umgekehrten Verlauf wie die Kurve für $^n/_{50}$-Salzsäure. Bei der der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 entsprechenden Zusammensetzung tritt hier ein Mindestmaß der Löslichkeit auf; von da ab steigt die Löslichkeit zunächst langsam bis zu Punkt L (Endpunkt des Zerfalles von Al_2Zn_3) und erhebt sich alsdann steil zu der hohen Löslichkeit des reinen Aluminiums.

Der Angriff der verdünnten Lauge erfolgte bei den Al-reichsten Legierungen (von 85—100% Al) unter deutlicher Wasserstoffentwicklung. Nach Beendigung der Versuche zeigten die gereinigten Proben der Al-reichen Legierungen starke Korrosionen. Das Zink und die zinkreichen

Digitized by Google

Legierungen sind hiernach gegenüber dem Angriff stark verdünnter Natronlauge erheblich widerstandsfähiger als Aluminium.

Versuch 3 mit 1%-haltiger Kochsalzlösung (Maßstab 0,01 g = 2 cm in Abb. 9). Die Löslichkeitskurve der Legierungsreihe Al-Zn gegenüber 1%-haltiger Kochsalzlösung ähnelt der Kurve für verdünnte Säure. Das dort Gesagte kann sinngemäß auf den Verlauf dieser Linie angewandt werden. Die Angriffsversuche ergeben somit Übereinstimmung im Verhalten der Aluminium-Zink-Legierungen gegenüber dem Angriff verdünnter Säuren und Neutralsalze. Der Angriff in verdünnter Lauge führt dagegen zu umgekehrten Löslichkeitsverhältnissen. Auch die Angriffsversuche schmiegen sich dem Erstarrungsschaubild von O. Bauer und O. Vogel gut an, weniger gut dem Schaubild von Hanson und Gayler.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Kokillengüsse schwinden durchgängig stärker als die Sandgüsse. Das Schwindmaß des reinen Zinks läßt sich durch einen kleinen Zusatz von Aluminium (bis etwa 2,5% Al) wesentlich verringern, bei höheren Aluminiumgehalten steigt die Schwindung wieder an. Ein weiterer Tiefpunkt der Schwindung liegt bei der der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 entsprechenden Konzentration, von da ab steigt sie bei weiterem Aluminiumzusatz zunächst langsam, von etwa 70% Al an jedoch steil zu dem hohen Gesamtschwindmaß des reinen Aluminiums an.

2. Zwischen Gesamtschwindung und Lunkerneigung besteht ein unverkennbarer Zusammenhang; besonders deutlich kommt er bei den Kokillengüssen zum Ausdruck. Für den Zinkguß ist von Bedeutung, daß schon ein kleiner Zusatz von Aluminium (etwa bis 1,5% Al) die starke Lunkerneigung des Zinks auf ein Mindestmaß herunterdrückt, bei höheren Gehalten an Aluminium wächst jedoch die Lunkerneigung wieder stark an und erreicht bei 5% Al (eutektische Legierung) einen ausgesprochenen Höchstwert. Die Lunkerneigung des Aluminiums läßt sich durch Zusätze von Zink ebenfalls vermindern, die Wirkung ist jedoch nicht so stark wie beim Zink.

3. Die Aluminium-Zink-Legierungen befinden sich zwischen 0,75 und 83% Al nach dem Guß noch nicht in einem endgültigen Gleichgewichtszustand, sie „arbeiten", wie die Technik sagt. Dieses „Arbeiten" beruht auf einer allmählichen Aufspaltung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 in die beiden Endmischkristalle α und γ, die unter Volumenverminderung vor sich geht. Für den Spritz- oder Fertigguß ist dieses Verhalten von besonderer Bedeutung. Die Gußstücke verziehen und verkrümmen sich mit der Zeit und halten nicht die Maße. Lediglich die aluminiumreichen Legierungen mit mehr als 83% Al, die aus einheitlichen γ-Mischkristallen bestehen, weisen nach dem Festwerden keine weiteren Längenänderungen und Verkrümmungen auf.

4. Die an sich geringe Kerbzähigkeit des gegossenen Zinks wird durch Zusatz von Aluminium zunächst weiter erniedrigt, ein Mindestmaß der Kerbzähigkeit liegt bei der eutektischen Konzentration mit 5% Zn, ein geringes Höchstmaß bei der der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 entsprechenden Zusammensetzung mit 21,65% Al. Von etwa 83% Al an erhebt sich die Kerbzähigkeit steil bis zu der hohen Zähigkeit des reinen Aluminiums.

5. Zink und zinkreiche Legierungen werden von verdünnter Salzsäure und von Kochsalzlösung stark, von verdünnter Natronlauge nur schwach angegriffen. Das umgekehrte Verhalten zeigen das Aluminium und die aluminiumreichen Legierungen.

Bei der Konzentration der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 zeigen die Löslichkeitskurven ausgesprochene Knickpunkte.

Die ermittelten Kurven der Gesamtschwindung, der Schlagfestigkeit, der Angriffsversuche schmiegen sich ungezwungen dem Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild von Rosenhain

Digitized by Google

und Archbutt und von Bauer und Vogel (Abb. 1) an, weniger gut dem neu aufgestellten Schaubild von Hanson und Gayler (Abb. 2). Hanson und Gayler verneinen die Bildung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 bei 443 ° C, sie nehmen vielmehr an, daß sich die flüssige Schmelze mit den primär ausgeschiedenen γ-Mischkristallen bei 443 ° C zu einem neuen Mischkristall mit etwa 29—30% Al umsetzt.

Die nach Bauer und Vogel bei 256 ° C einsetzende Aufspaltung der Verbindung Al_2Zn_3 zu den beiden Endmischkristallen α und γ würde demnach nach Hanson und Gayler dem eutektoiden Zerfall des bei 443 ° C gebildeten Mischkristalls entsprechen. Bei der Feststellung der Grenzen, innerhalb welcher die Aluminium-Zink-Legierungen zur Unbeständigkeit neigen, hat sich jedoch ein ausgesprochenes Höchstmaß der Wärmetönung genau bei der Zusammensetzung der chemischen Verbindung Al_2Zn_3 ergeben, nach Hanson und Gayler müßte das Höchstmaß bei 20% Al liegen. Die Grenzpunkte der Unbeständigkeit entsprechen ebenfalls genau dem Erstreckungsbereich der zum Zerfall neigenden Verbindung Al_2Zn_3. Erst von 83% Al ab (γ-Mischkristall) sind die Legierungen auch bei schneller Abkühlung in Ruhe.

Nach Hanson und Gayler müßte dieser Ruhezustand bereits von etwa 65% Al ab eintreten, was nach unseren eingehenden Untersuchungen keineswegs der Fall. Die obenbeschriebenen Untersuchungen verschiedener physikalischer Eigenschaften der Aluminium-Zinklegierungen haben somit keinen Anhalt dafür ergeben, daß das von Rosenhain und Archbutt zuerst aufgestellte und von Bauer und Vogel vervollständigte Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild durch das von Hanson und Gayler neu aufgestellte zu ersetzen wäre. Wir halten somit das in Abb. 1 wiedergegebene Schaubild aufrecht.

Die Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen.

Von **O. Bauer** und **O. Vollenbruck**[1]).

Bisher veröffentlichte Arbeiten.

Die ersten Versuche, die Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen zu ermitteln, stammen von Calvert und Johnson[2]). Ihre Untersuchungen erstreckten sich jedoch nur auf Legierungen

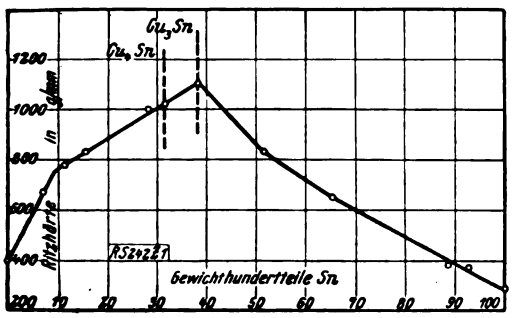


Abb. 1. Ritzhärte der Kupfer-Zinn-Legierungen nach Martens.

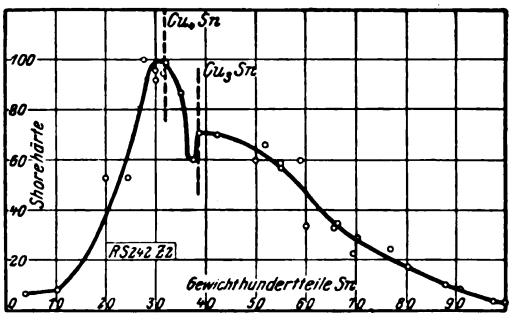


Abb. 2. Shore-Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen nach Haughton und Turner.

von 0—15,7 % und von 78,8—100 % Sn. Die dazwischen liegenden Legierungen, die sich durch hohe Härte, zugleich aber auch durch hohe Sprödigkeit auszeichnen, ließen sie unberücksichtigt.

Im Jahre 1890 veröffentlichte A. Martens[3]) die erste vollständige Härtekurve der gesamten Legierungsreihe, ermittelt nach seinem Ritzverfahren. Die Martenssche Härtekurve ist in Abb. 1

[1]) Original: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 426. 1924. [2]) Phil. Magazine Bd. 17, S. 144. 1859.
[3]) Untersuchung dreier Härteprüfer. Mitt. mech.-techn. Versuchsanst. Berlin Jg. 1890, S. 215.

Digitized by Google

wiedergegeben. Sie steigt, ausgehend vom reinen Kupfer, bis etwa 10% Sn steil an und erhebt sich dann weniger steil bis zu 38,21% Sn (Cu_3Sn). Die chemische Verbindung Cu_4Sn (mit 31,83% Sn) kommt in der Martensschen Kurve nicht zum Ausdruck. Von 38,21% Zinn an fällt die Kurve ohne ausgeprägten Knickpunkt bis zum reinen Zinn ab.

Abb. 2 gibt die von Haughton und Turner[1]) nach dem Verfahren von Shore ermittelte Härtekurve wieder. Die chemische Verbindung Cu_4Sn weist einen Höchstwert der Härte auf. Zwischen den beiden Verbindungen Cu_4Sn und Cu_3Sn liegt ein Härtemindestwert, der theoretisch schwer zu deuten ist.

H. Heape[2]) ermittelte die Härte von

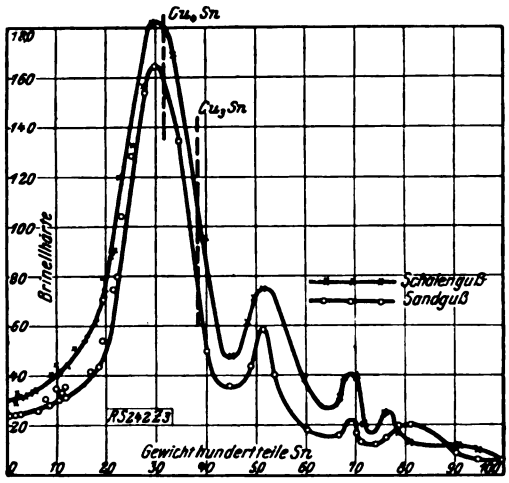


Abb. 3. Brinell-Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen nach H. Heape.

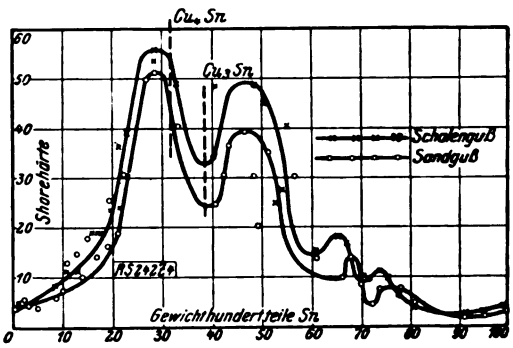


Abb. 4. Shore-Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen nach H. Heape.

Schalen- und Sandgüssen nach dem Brinell-Verfahren und nach dem Shore-Verfahren. In den Abb. 3 und 4 sind seine Härtekurven wiedergegeben.

Die Schalengüsse sind hiernach härter als die Sandgüsse, nur bei den hochzinnhaltigen Legierungen überschneiden sich die Kurven, die Härteunterschiede sind jedoch unwesentlich, z. T. dürften sie noch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen. Die Kurven der Brinellhärte (vgl. Abb. 3) weisen in der Nähe der Verbindung Cu_4Sn einen ausgesprochenen Höchstwert der Härte auf, die Verbindung Cu_3Sn kommt in den Härtekurven nicht zum Ausdruck.

Die nach dem Shore-Verfahren ermittelten Härtekurven zeigen in der Nähe der Verbindung Cu_4Sn ebenfalls einen Höchstwert, bei der Verbindung Cu_3Sn dagegen einen ausgesprochenen Mindestwert. Bei höheren Zinngehalten wechseln Höchstpunkte und Tiefpunkte der Härte bei den nach beiden Verfahren ermittelten Härtekurven in unregelmäßiger Folge miteinander ab, die Einzelwerte weisen z. T. (Shore-Härtekurve Abb. 4) große Schwankungen auf. Ein Zusammenhang zwischen Erstarrungs- und Härteschaubild ist hier nicht erkennbar.

Da sich nach den Untersuchungen von O. Bauer und O. Vollenbruck[3]) das Gefügegleichgewicht bei den Kupfer-Zinn-Legierungen nur sehr langsam einstellt (bei Schalengüssen wird es in keinem Falle erreicht), so ist anzunehmen, daß die großen Schwankungen in den Härtebestimmungen der verschiedenen Forscher in erster Linie auf unvollständige Einstellung des endgültigen Gefügegleichgewichts zurückzuführen sind.

[1]) Volume changes in the alloys of copper with tin. Journ. of the Inst. of metals Bd. 6, S. 192. 1911, II.

[2]) The density and the hardness of the cast alloys of copper with tin. Journ. of the Inst. of Metals Bd. 20 S. 467. 1923, I.

[3]) Bauer, O. u. O. Vollenbruck: Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinn-Legierungen. Z. Metallkunde Bd. 15, S. 119 u. 191. 1923; ferner Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 40, Heft 5, S. 181—215. 1922.

Digitized by Google

Eigene Untersuchungen.

Zur Herstellung der Versuchskörper für die Härtebestimmungen verwandten wir Elektrolytkupfer und reinstes Zinn in Stangen (Marke Kahlbaum). Das Einschmelzen geschah im Heraeus-Ofen unter einer Holzkohlendecke; die zur Seigerung neigenden Legierungen wurden mehrmals umgeschmolzen und ihr Kupfergehalt auf elektrolytischem Wege bestimmt. Wesentliche Unterschiede zwischen Einwage und Auswage bestanden nicht, so daß von einer Analyse sämtlicher Proben abgesehen werden konnte. Durch langandauerndes Anlassen wurde schließlich bei allen Legierungen der endgültige Gefügegleichgewichtszustand eingestellt[1]).

Zahlentafel 1. Kugeldruckhärte der Kupfer-Zinn-Legierungen.

Nr. der Schmelze	Einwage Cu %	Einwage Sn %	Kugeldurchmesser in mm	Eindruckkreis d in mm	Kugeldruckhärte[2])	Nr. der Schmelze	Einwage Cu %	Einwage Sn %	Kugeldurchmesser in mm	Eindruckkreis d in mm	Kugeldruckhärte[2])
1	100	—	5	2,136	40,1	16	60	40	2,5	0,784	306
2	98	2	5	1,954	48,2	17	57	43	5	0,851	261,6
3	91	9	5	1,767	59,7	18	54	46	5	0,948	210,8
4	87	13	5	1,684	65,7	19	50	50	5	1,064	168,1
5	84	16	5	1,524	80,9	20	46	54	5	1,262	120,4
6	82	18	5	1,219	126,4	21	42	58	5	1,647	68,2
7	80	20	5	1,097	155,9	22	39	61	5	1,570	37,8 Cu_4Sn_5
8	78	22	5	0,991	192,5	23	34	66	10	3,45	31,1
9	74	26	2,5	0,783	306,0	24	28	72	10	4,22	20,5
10	71	29	2,5	0,733	351,0	25	22	78	10	3,2	18,2
11	68,17	31,83	2,5	0,692	391,4 Cu_4Sn	26	14	86	10	3,53	14,8
12	66	34	2,5	0,858	376,9	27	1,6	98,4	10	4,61	8,5
13	64	36	2,5	0,878	360,0	28	1,0	99	10	4,728	8,04
14	62	38	wegen zu großer Sprödigkeit			29	—	100	10	5,846	5,06
15	61,64	38,36	nicht festgestellt Cu_3Sn								

Die Härtebestimmungen wurden, soweit angängig, nach dem Brinell-Verfahren durchgeführt. Bei den weniger spröden Legierungen wurden Kugeln von 5 und 10 mm Durchmesser, bei den spröderen von 2,5 mm Durchmesser verwandt. Nähere Angaben über die angewendeten Drucke und über die Druckdauer sind in Zahlentafel 1 gemacht. Die Legierungen mit 38 und 38,36% Sn waren so spröde und bröcklig, daß sich Kugeleindrücke an ihnen nicht durchführen ließen. Zur Vervollständigung der Härtekurve wurden die Brinell-Härten dieser beiden Legierungen unter Zuhilfenahme von Ritzversuchen berechnet. Ausgegangen wurde von den Legierungen Nr. 13 mit 36% Sn und Nr. 16 mit 40% Sn, bei denen noch gut Kugeleindrücke erhalten wurden. Für diese beiden Legierungen sowie für die zwischen ihnen liegenden Legierungen Nr. 14 und Nr. 15 wurden die Ritzbreiten nach dem Martensschen Ritzhärteverfahren ermittelt.

---

[1]) Vgl. Fußnote 3, S. 12.

[2]) $\mathfrak{H} = \dfrac{P}{\pi D\left(\frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4}}\right)}$; es bedeuten: P = Druck in kg, D = Kugeldurchmesser in mm, d = Eindruckkreis-Durchmesser in mm.

Die Druckdauer betrug bei allen Versuchen 30 sk.

Der Druck in kg:

bei Schmelze 1—11 . . . . 150 | bei Schmelze 16—21 . . . 150 | bei Schmelze 23, 24 300
„ „ 12—15 . . . . 225 | „ „ 22 . . . . . 75 | „ „ 25—29 150

Digitized by Google

Unter der Voraussetzung, daß die Unterschiede in den Brinell-Härten den Unterschieden in den Ritzbreiten umgekehrt proportional sind, ergibt sich folgende Proportion:

$$\frac{\mathfrak{H}_{13} - \mathfrak{H}_x}{\mathfrak{H}_{13} - \mathfrak{H}_{16}} = \frac{R_y - R_{13}}{R_{16} - R_{13}}, \tag{1}$$

hieraus

$$\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_{13} - (\mathfrak{H}_{13} - \mathfrak{H}_{16}) \cdot \frac{(R_y - R_{13})}{(R_{16} - R_{13})}, \tag{2}$$

wobei bedeuten:

$\mathfrak{H}_x$ = gesuchte Brinell-Härte,
$\mathfrak{H}_{13}$ = 360 (gefundene Brinell-Härte der Schmelze 13),
$\mathfrak{H}_{16}$ = 360 (gefundene Brinell-Härte der Schmelze 16),
R_{13} = gemessene Ritzbreite der Schmelze 13 = 13,
R_{16} = gemessene Ritzbreite der Schmelze 16 = 16,
R_y = Ritzbreite der Schmelzen 14 und 15.

Die gefundenen Werte für die Kugeldruckhärten und Ritzbreiten der Schmelzen 13 und 16 in Gleichung (2) eingesetzt, ergibt sich:

$$\mathfrak{H}_x = 360 - 18(R_y - 13). \tag{3}$$

Die Messung der Ritzbreiten der Schmelzen 14 und 15 ergab die in Zahlentafel 2 angegebenen Werte. Nach Einsetzung der gefundenen Werte für R_y in Gleichung (3) ergeben sich die Brinell-Härten wie in Zahlentafel 2 angegeben.

Zahlentafel 2. Ritzbreiten und Brinell-Härten.

Schmelze Nr.	Breite des Ritzes in 800facher Vergrößerung, gemessen in mm	Brinell-Härte in kg/qcm
13	13	360
14	14	342
15	15	324
16	16	306

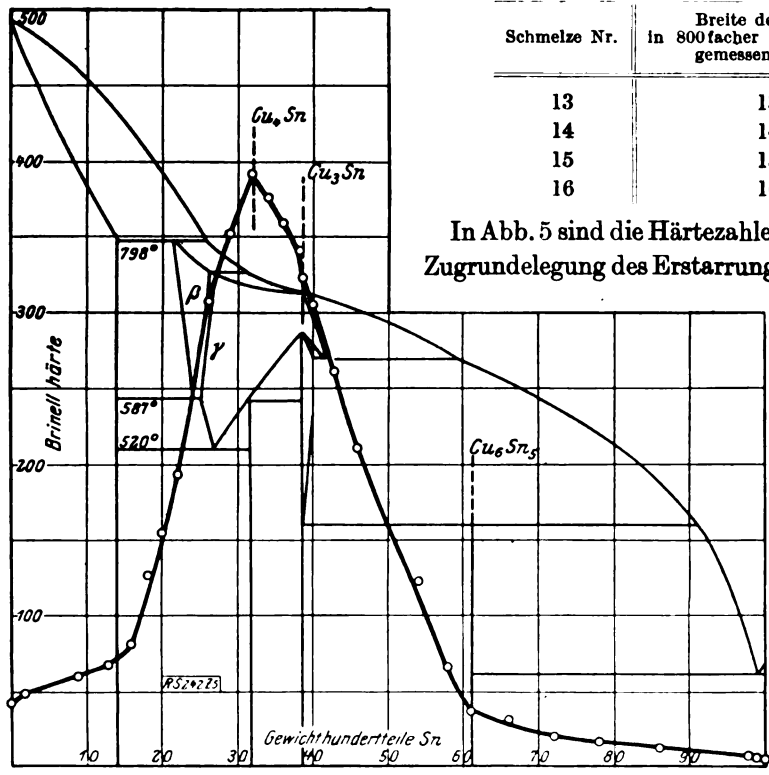


Abb. 5. Brinell-Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen nach O. Bauer und O. Vollenbruck.

In Abb. 5 sind die Härtezahlen aus Zahlentafel 1 und 2 unter Zugrundelegung des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes graphisch aufgetragen.

Aus Abb. 5 geht folgendes hervor:

1. Der Härteanstieg vom reinen Kupfer bis zur Mischkristallgrenze der α-Mischkristalle (13,9% Sn) ist zwar deutlich, jedoch nicht erheblich.

2. Mit dem Auftreten der chemischen Verbindung Cu_4Sn steigt die Härtekurve steil an und erreicht ihren Höchstwert bei der Konzentration obiger Verbindung mit 31,83% Sn.

Digitized by Google

3. Die chemische Verbindung Cu_3Sn ist weniger hart als Cu_4Sn. Der von Heape und Haughton und Turner zwischen den Verbindungen Cu_4Sn und Cu_3Sn festgestellte Härtemindestwert besteht nicht. Die Härtekurve fällt von Cu_4Sn steil ab und weist bei Cu_3Sn (38,36% Sn) einen schwachen Knick auf.

4. Von Cu_3Sn fällt die Härtekurve bis zur Konzentration der Verbindung Cu_6Sn_5 (60,88% Sn) steil ab. Auffallend erscheint dabei die geringe Härte der Verbindung Cu_6Sn_5.

5. Von 61—100% Sn ist der Abfall der Härte sehr allmählich.

Zahlentafel 3. Kugeldruckhärte von Bronzen nach dem Abschrecken bei höheren Temperaturen.

Nr. der Schmelze	% Sn	Brinell-Härte $\frac{P}{D^2}$ und Kleingefüge				
		im ausgeglühten Zustand	abgeschreckt bei 535° C	abgeschreckt bei 550° C	abgeschreckt bei 600° C	abgeschreckt bei 700° C
1	0	40,1 α	Gleiche Härte wie im ausgeglühten Zustand (Mischkristalle)			
2	2	48,2 α				
3	9	59,7 α				
4	13	65,7 α				
5	16	80,9 $\alpha + (\alpha + \delta)$	—	79,6 $\alpha + (\alpha + \gamma)$	—	77,5 $\alpha + \beta$
6	18	126,4 $\alpha + (\alpha + \delta)$	—	128 $\alpha + (\alpha + \gamma)$	—	127 $\alpha + \beta$
7	20	155,9 $\alpha + (\alpha + \delta)$	—	151 $\alpha + (\alpha + \gamma)$	—	144 $\alpha + \beta$
8	22	192,5 $\alpha + (\alpha + \delta)$	—	174,6 $\alpha + (\alpha + \gamma)$	1	172 $\alpha + \beta$
8a	24,5	290 $\alpha + (\alpha + \delta)$	—	256,3 $\alpha + \gamma$	—	200,7 β
9	26	306 $(\alpha + \delta)$	—	—	256 γ	—
10	29	351 $\delta + (\alpha + \delta)$	332 $\delta + \gamma$	—	—	327 γ

Härte von Bronzen nach dem Abschrecken.

Die in der Praxis vertretene Anschauung, daß Bronzen durch Erhitzen auf höhere Temperaturen mit nachfolgendem Abschrecken im Wasser weicher und geschmeidiger gemacht werden können, gilt nur unter bestimmten Voraussetzungen.

Bei den in der Praxis üblichen Abkühlungsgeschwindigkeiten (Schalenguß) wird auch bei den Legierungen, die innerhalb des Mischkristallbereiches der α-Mischkristalle (bis 13,9% Sn nach Abb. 5) liegen, der endgültige Gefüge-Gleichgewichtszustand nicht erreicht. Neben den weichen, noch nicht völlig gesättigten α-Mischkristallen treten stets noch harte γ-Kristalle auf. Wird nun eine solche Legierung auf höhere Temperaturen erhitzt, so sucht sich das Gefügegleichgewicht durch Diffusion allmählich einzustellen, der harte γ-Kristall verschwindet all-

Digitized by Google

mählich, und die Legierung wird weicher. Ist das Gefügegleichgewicht einmal eingestellt, so ist eine weitere Beeinflussung der Härte durch Erhitzen oder Abschrecken nicht mehr zu erwarten.

Versuche mit den Legierungen 1—4 (Zahlentafel 1) bestätigen obiges. Die Härte nach dem Abschrecken war die gleiche wie vor dem Abschrecken. Anders liegen die Verhältnisse bei Legierungen mit mehr als 13,9% Sn. Hier treten bei höheren Temperaturen neue Gefügebestandteile auf (β- bzw. γ-Mischkristalle), die durch schroffes Abschrecken auch bei Zimmerwärme (allerdings instabil) erhalten werden können.

Die Bestimmung der Kugeldruckhärte der abgeschreckten Proben ergab die in Zahlentafel 3 mitgeteilten Ergebnisse.

Auch die Legierungen mit 16 und 18% Sn zeigen nach dem Abschrecken noch keine wesentliche Veränderung der Härte gegenüber dem ausgeglühten Zustand. Erst von etwa 22% Sn macht sich eine Herabminderung der Härte nach dem Abschrecken bemerkbar.

Die Legierungen mit reinem β- oder γ-Gefüge sind jedoch im abgeschreckten Zustand beträchtlich weicher als die entsprechenden langsam abgekühlten Legierungen.

Das Verhalten einiger Metalle und Legierungen gegenüber der Einwirkung von Plastilin und freiem Schwefel.

Von **O. Bauer** und **H. Arndt**[1]).

Für Modellierarbeiten wird mit Vorliebe ein künstliches Erzeugnis, sog. Plastilin, benutzt, das vor dem gewöhnlichen Modellierton den Vorteil besitzt, dauernd gleiche Plastizität zu bewahren. Auch für metallographische Zwecke, z. B. zum Aufkitten und Festhalten von Schliffen, eignet sich Plastilin sehr gut. Beobachtungen, daß Kupfer sich bei Berührung mit Plastilin schwarz färbte und brüchig wurde[2]), veranlaßten uns, der Ursache dieses Verhaltens nachzugehen.

Plastilin besteht aus einem innigen Gemisch von ölsaurem Zink (gelegentlich auch ölsaurem Kalk), Japanwachs, Öl, Schwefelblumen, Kaolin und etwas Mineralfarbe. Die prozentische Zusammensetzung schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, je nachdem, ob man ein härteres, weicheres oder geschmeidigeres Produkt herzustellen beabsichtigt; in der Regel pflegt sie wie folgt zu sein: 40% Oleat, 18% Wachs und Öl, 15% Kaolin, 23% Schwefel und 4% Farbstoff.

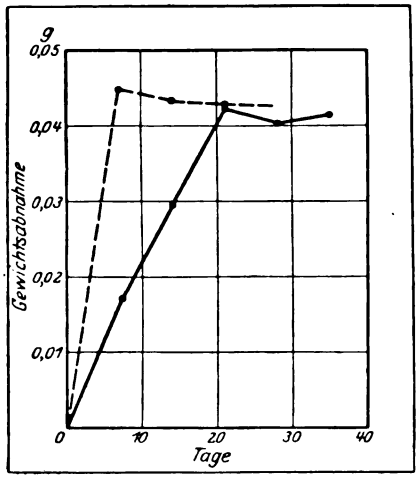


Abb. 1. Einwirkung von Plastilin auf Kupfer (Tabelle 1).
●——● bei 18—20°,
●– – –● „ 30—40°.

Das zu unseren Versuchen verwendete Plastilin enthielt 16% freien Schwefel und 28,8% Fettsäure, in der Hauptsache als $Zn(C_{18}H_{33}O_2)$ vorliegend.

1. Versuche mit Kupfer, Messing und Bronze.

Zu den Versuchen wurde reines Hüttenkupfer (D-Cu 99,6) in Stangenform verwandt.

Das Messing und die Bronze enthielten:

	Messing	Bronze
Kupfer	57,43%	83,7%
Zink	40,43%	9,3%
Blei	1,98%	—
Eisen	0,14%	—
Zinn	—	7,0%

Von den 3 Metallen wurden je 10 Scheiben von 22 mm Durchmesser geschliffen, poliert und ausgewogen.

[1]) Original: Z. Metallkunde Bd. 18, S. 85. 1926.

[2]) Diese Beobachtung ist von Dr. Schiebold bereits 1923 gemacht worden.

Digitized by Google

Das Plastilin wurde in einer gleichmäßigen, etwa 8 mm hohen Schicht auf Glasplatten aufgewalzt. Die ausgewogenen Metallscheiben wurden auf die Plastilinschicht aufgelegt und so weit angedrückt, daß sie dicht auflagen. Die Auflagefläche betrug somit 3,8 qcm.

Eine Platte mit 5 Kupfer-, 5 Messing- und 5 Bronzescheiben wurde bei etwa 18—20° (Versuchsreihe I) und eine zweite bei etwa 30—40° (Versuchsreihe II) gelagert. Die Gesamtversuchsdauer betrug 35 Tage. Immer nach 7 Tagen wurde je eine Probescheibe vom Plastilin abgehoben, mit Alkohol, Äther und Bürste von etwa gebildetem Belag gereinigt und zurückgewogen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser ersten Versuchsreihen I und II, auf 5 qcm Auflagefläche umgerechnet, zusammengestellt. Die Untersuchung der auf dem Kupfer aufliegenden tiefschwarzen Schicht ergab, daß es sich um Schwefelkupfer handelt. In Abb. 1 ist die Angriffskurve für Kupfer graphisch aufgetragen. Aus Tabelle 1 und Abb. 1 geht folgendes hervor:

1. Kupfer wird von Plastilin unter Bildung von Schwefelkupfer stark angegriffen.

2. Der Angriff erreicht mit der Zeit einen Höchstwert, der einer gewissen Dicke (etwa 0,5 mm) der gebildeten Schicht von Schwefelkupfer entspricht.

Tabelle 1. Einwirkung von Plastilin auf Kupfer, Messing und Bronze.

Versuchsreihe I bei 18—20°					Versuchsreihe II bei 30—40°				
Nr. der Proben	Metall bzw. Legierung	Versuchsdauer in Tagen	Gewichtsabnahme in g, bezogen auf 5 qcm Oberfläche	Aussehen der Proben	Nr. der Proben	Metall bzw. Legierung	Versuchsdauer in Tagen	Gewichtsabnahme in g, bezogen auf 5 qcm Oberfläche	Aussehen der Proben
1	Kupfer	7	0,0171	Tiefschwarzer Belag, nach dessen Entfernung zahlreiche punktförmige Vertiefungen auf der angegriffenen Fläche sichtbar wurden.	1	Kupfer	7	0,0443	Wie bei Versuchsreihe I.
2		14	0,0296		2		14	0,0431	
3		21	0,0421		3		21	0,0425	
4		28	0,0400		4		28	(0,0297)[1]	
5		35	0,0412		5		35	Probe verunglückt	
11	Messing	7	0,0006	Gelbe, braune bis blaue Anlauffarben.	11	Messing	7	0,0010	Wie bei Versuchsreihe I.
12		14	0,0005		12		14	0,0008	
13		21	0,0009		13		21	0,0009	
14		28	0,0010		14		28	0,0008	
15		35	0,0012		15		35	0,0006	
21	Bronze	7	0,0009	Wie oben.	21	Bronze	7	0,0005	Wie bei Versuchsreihe I.
22		14	0,0006		22		14	0,0005	
23		21	0,0005		23		21	0,0006	
24		28	0,0010		24		28	0,0009	
25		35	0,0008		25		35	0,0008	

3. Hat sich diese Schicht von Schwefelkupfer einmal gebildet, so schützt sie das Kupfer vor weiterem Angriff.

4. Je höher die Temperatur, um so schneller wird der Höchstwert des Angriffes erreicht.

5. Die beiden verwandten Legierungen (Messing und Bronze) wurden von Plastilin kaum merklich unter Bildung schwacher Anlauffarben angegriffen.

[1]) Etwa $^1/_3$ der Fläche war völlig blank geblieben. Anscheinend hatte sich ein Luftpolster gebildet, das die unmittelbare Berührung von Metall und Plastilin verhindert hatte. Der Wert ist daher als nicht einwandfrei in Klammern gesetzt.

Digitized by Google

Eine weitere Versuchsreihe mit Kupfer[1]), bei der der gebildete Belag von Schwefelkupfer alle Tage bzw. alle 2 Tage entfernt wurde, zeigte, daß alsdann der Angriff ganz stetig weiterschritt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Einwirkung von Plastilin auf Kupfer bei 30—40°.

Die gebildete Schicht von Schwefelkupfer wurde immer nach n Tagen entfernt und der Gewichtsverlust festgestellt; darauf wurden die Proben erneut der Einwirkung von Plastilin ausgesetzt.

Gewichtsverlust in g, bezogen auf 5 qcm Auflagefläche nach n = 1 Tag	Demnach Gesamtgewichtsverlust V in g, bezogen auf 5 qcm Auflagefläche nach	Gewichtsverlust in g, bezogen auf 5 qcm Auflagefläche nach n = 2 Tagen	Demnach Gesamtgewichtsverlust V in g, bezogen auf 5 qcm Auflagefläche nach
0,0111	1 Tag 0,0111	0,0152	2 Tagen 0,0152
0,0118	2 Tagen 0,0230	0,0155	4 Tagen 0,0308
0,0099	3 Tagen 0,0330	0,0152	6 Tagen 0,0460
0,0114	4 Tagen 0,0444	0,0155	8 Tagen 0,0615
		0,0151	10 Tagen 0,0767

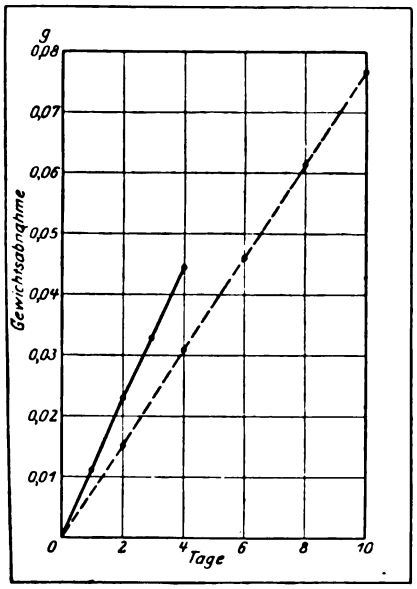


Abb. 2. Einwirkung von Plastilin auf Kupfer (Tabelle 2).
●——● Probe täglich gereinigt,
●– – –● Probe alle 2 Tage gereinigt.

In Abb. 2 sind die Gesamtgewichtsverluste V in Abhängigkeit von der Versuchsdauer graphisch aufgetragen. Wird die gebildete Schicht von Schwefelkupfer täglich entfernt, so steigt die Kurve steiler an als nach 2tägiger Entfernung. Auch diese Versuche zeigen demnach, daß die Einwirkung des Plastilins auf Kupfer anfangs eine sehr kräftige ist und daß sie mit dem Anwachsen der Dicke der Schicht von Schwefelkupfer immer schwächer wird.

2. Versuche mit Zink, Zinn, Aluminium und Blei.

Die Metalle Zink, Zinn und Blei lagen in chemisch reinem Zustand (Kahlbaum) vor, das Aluminium war technisch rein. Die zu den Versuchen verwendeten Probeplättchen hatten einen Durchmesser von 2,5 cm. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Versuchen mit Kupfer, Messing und Bronze. Die Auflagefläche betrug 4,9 qcm, die Versuchszeit betrug 5 Tage, die Versuchstemperatur 30—40°. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt, zum Vergleich ist der Angriff von Kupfer (aus den Tabellen 1 und 2 geschätzt) mit aufgeführt.

Tabelle 3. Einwirkung von Plastilin auf Aluminium, Zink, Zinn und Blei bei 30—40°.

Metall	Gewichtsabnahme nach 5tägiger Versuchsdauer in g, bezogen auf 5 qcm Auflagefläche	Aussehen der Proben
Zink	0,0003	unverändert
Zinn	0,0003	metallisch
Aluminium . .	0,0004	glänzend
Blei	0,0094	tiefschwarzer Belag
Kupfer	0,0300	tiefschwarzer Belag

Hiernach werden Zink, Zinn und Aluminium kaum merklich von Plastilin angegriffen, Blei wird kräftig, jedoch nicht so stark wie Kupfer angegriffen.

Setzt man den Gewichtsverlust, den Kupfer in Berührung mit Plastilin erleidet = 100, so verhält sich Kupfer zu Blei und zu Zink, Zinn, Aluminium wie 100 : 3 : 1.

[1]) Versuchsanordnung und Abmessungen der Kupferproben waren die gleichen wie bei der ersten Versuchsreihe.

Digitized by Google

3. Versuche mit Kupfer-Zink-, Kupfer-Zinn- und Kupfer-Aluminium-Legierungen.

Die in Tabelle 1 beschriebenen Versuche mit Messing und mit zinkhaltiger Bronze (Rotguß) hatten gezeigt, daß durch Legierung des Kupfers mit Zink und Zinn der Angriff durch Plastilin außerordentlich stark heruntergedrückt wird. Es war noch von Interesse festzustellen, ob bereits kleine Mengen von Zink, Zinn und Aluminium die gleiche Wirkung ausüben. Zu diesem Zweck wurden folgende Legierungen erschmolzen:

Kupfer mit 1, 2, 5, 10 und 20% Zink,
Kupfer mit 1, 2, 5, 10, 15 und 20% Zinn,
Kupfer mit 1, 2, 5 und 10% Aluminium.

Aus den Schmelzen wurden Proben von 2,5 cm Durchmesser herausgearbeitet, die alsdann in der gleichen Weise wie bei den bereits beschriebenen Versuchen der Einwirkung von Plastilin bei 30—40° ausgesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt und in Abb. 3 graphisch aufgetragen. Schon bei etwa 5% Zink und 5% Aluminium nimmt der Angriff außerordentlich stark ab, während er bei 5% Zinn noch beträchtlich ist.

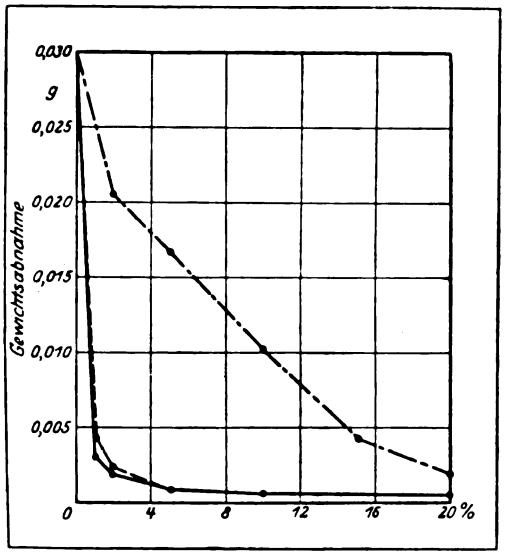


Abb. 3. Einwirkung von Plastilin auf Kupfer-Zink-, Kupfer-Zinn- und Kupfer-Aluminium-Legierungen (Tabelle 4).
●——● Kupfer-Zink, ●—·—·—● Kupfer-Zinn,
●— — —● Kupfer-Aluminium.

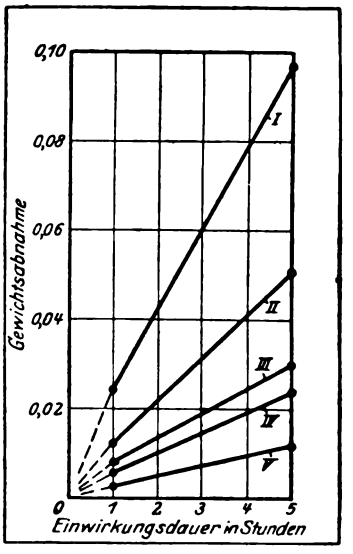


Abb. 4. Einwirkung von flüssigem Schwefel auf Kupfer, Kupfer-Zinn-, und Kupfer-Zink-Legierungen (Tabelle 5).
I = Kupfer,
II = „ + 2% Zinn,
III = „ + 5% „
IV = „ + 2% Zink,
V = „ + 5% „

4. Versuche über die Einwirkung von flüssigem Schwefel auf Kupfer und einige Kupfer-Zink- und Kupfer-Zinn-Legierungen.

Zur Verwendung gelangten folgende Legierungen:

Kupfer mit 2 und 5% Zink,
Kupfer mit 2 und 5% Zinn,
reines Kupfer (zum Vergleich).

Die Probescheiben (Abmessungen wie früher), wurden in eine Schale mit flüssigem Schwefel (130°) eingebettet, nach verschiedenen Zeiten herausgenommen, von anhaftendem Belag gereinigt und zurückgewogen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt und in Abb. 4 graphisch aufgetragen.

Digitized by Google

Tabelle 4. Einwirkung von Plastilin auf Kupfer-Zink-, Kupfer-Zinn- und Kupfer-Aluminium-Legierungen.

Versuchstemperatur 30—40°.

Legierung	Gewichtsabnahme nach 5tägiger Versuchsdauer in g, bezogen auf 5 qcm Auflagefläche	Aussehen der Proben
Kupfer mit 1% Zink	0,0031	blauviolette Anlauffarben
„ „ 2% „	0,0018	rotviolette Anlauffarben
„ „ 5% „	0,0008	braune Anlauffarben
„ „ 10% „	0,0006	schwach angelaufen
„ „ 20% „	0,0005	wie oben
Kupfer mit 1% Zinn	0,0251	tiefschwarzer Belag auf den Proben
„ „ 2% „	0,0204	wie oben
„ „ 5% „	0,0166	Belag etwas schwächer
„ „ 10% „	0,0102	wie oben
„ „ 15% „	0,0042	grauer Belag auf den Proben
„ „ 20% „	0,0019	Belag etwas schwächer
Kupfer mit 1% Aluminium	0,0043	Proben mit dünnem grauschwarzen Belag bedeckt
„ „ 2% „	0,0022	Proben rotbraun angelaufen
„ „ 5% „	0,0008	Proben gelbbraun angelaufen
„ „ 10% „	0,0005	Proben nur schwach angelaufen

Auch diese Versuche bestätigen, daß reines Kupfer von Schwefel am stärksten angegriffen wird und daß ein Zusatz von Zinn eine weniger stark schützende Wirkung ausübt als ein Zusatz von Zink. Von Guertler[1]) ist eine Verwandtschaftsreihe der Metalle zum Schwefel aufgestellt. Unsere Versuche stehen mit der Guertlerschen Verwandtschaftsreihe in Übereinstimmung; nur beim Aluminium ergibt sich ein Widerspruch. Nach Guertler „muß Aluminium über dem Kupfer stehen", während nach unseren Versuchen reines Aluminium von dem in Plastilin enthaltenen freien Schwefel fast gar nicht, das Kupfer dagegen sehr stark angegriffen wurde.

Tabelle 5. Einwirkung von flüssigem Schwefel (bis 130°) auf Kupfer, Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zink-Legierungen.

Metall bzw. Legierung	Einwirkungsdauer: 1 Stunde	5 Stunden
	Gewichtsabnahme in g, bezogen auf 5 qcm Oberfläche	
Kupfer	0,023°	0,096°
Kupfer mit 2% Zinn	0,011°	0,050°
Kupfer mit 5% Zinn	0,007°	0,029°
Kupfer mit 2% Zink	0,005°	0,023°
Kupfer mit 5% Zink	0,002°	0,011°

5. Versuche über die Einwirkung von Plastilin und flüssigen Schwefel auf Kupfer-Mangan-Legierungen.

Nach der Guertlerschen Verwandtschaftsreihe steht auch Mangan dem Schwefel näher als Kupfer. Versuche, die in der gleichen Weise durchgeführt wurden wie die früheren Versuche, ergaben die in Tabelle 6 mitgeteilten Ergebnisse.

In Abb. 5 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen I und II aus Tabelle 6 graphisch aufgetragen.

Das reine Kupfer wurde wiederum am stärksten angegriffen. Bereits 2% Mangan drückten den Angriff stark herunter, bei 10% Mangan war der Angriff nur noch gering, er sank bei noch

[1]) Guertler, W.: „Versuche zur Feststellung der Verwandtschaftsreihe der Metalle gegenüber Schwefel nach der mikrostatischen Methode". Metall und Erz Bd. 9, S. 199. 1925.

Digitized by Google

Tabelle 6. Einwirkung von Plastilin und von flüssigem Schwefel auf Kupfer-Mangan-Legierungen.

Metall bzw. Legierung	Einwirkung von Plastilin bei 30—40°, Versuchsdauer 5 Tage, Gewichtsabnahme in g, bezogen auf 5 qcm Auflagefläche	Einwirkung von flüssigem Schwefel II bei 130° Versuchsdauer 5 Stunden	Einwirkung von flüssigem Schwefel I bei 400° Versuchsdauer 5 Stunden
		Gewichtsabnahme, bezogen auf 5 qcm Oberfläche	
Kupfer	0,0362	0,0913	0,0994
Kupfer mit 2% Mangan	0,0113	0,0145	0,0165
Kupfer mit 5% Mangan	0,0086	0,0090	0,0099
Kupfer mit 10% Mangan	0,0042	0,0037	0,0045
Kupfer mit 33,3% Mangan	0,0008	0,0009	0,0012
Kupfer mit 80% Mangan	0,0004	0,0004	0,0005
Kupfer mit 90% Mangan	0,0002[1])	0,0002[1])	0,0002[1])
Mangan	0,0001[1])	0,0001[1])	0,0001[1])

höheren Gehalten schnell weiter ab. Die manganreichen Legierungen von 33,3—90% Mangan sowie das reine Mangan wurden nur noch kaum feststellbar angegriffen. Auch das Verhalten des Mangans steht hiernach im Widerspruch mit der Guertlerschen Verwandtschaftsreihe. Es ist aber zu beachten, daß sich die Guertlersche Verwandtschaftsreihe auf Versuche stützt, bei denen die Gleichgewichtszustände aus dem Schmelzfluß erzielt wurden, während es sich bei unseren Versuchen um Diffusionsvorgänge im festen Zustand handelt.

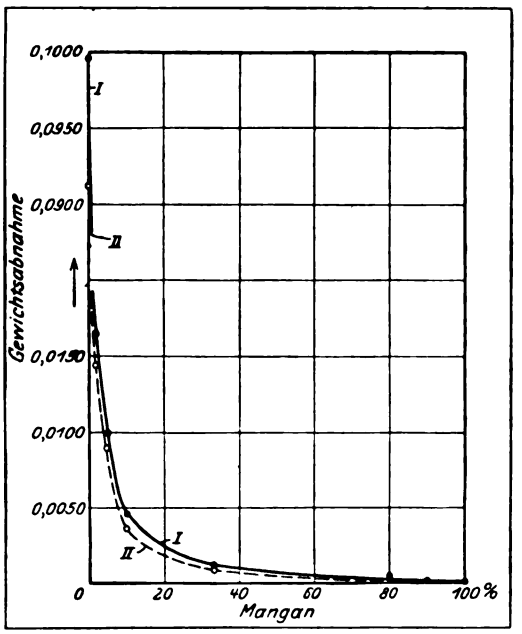


Abb. 5. Einwirkung von flüssigem Schwefel auf Kupfer-Mangan-Legierungen (Tabelle 6). *I* bei 400°, *II* bei 130°.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Nach unseren Versuchen wird reines Kupfer von Schwefel (fest und flüssig) sowie von schwefelhaltigen Stoffen (Plastilin) am stärksten geschwefelt. An nächster Stelle steht Blei; Aluminium, Zinn, Zink werden durch Plastilin kaum merkbar angegriffen, mit flüssigem Schwefel wurden keine Versuche angestellt. Mangan wird weder von Plastilin noch von flüssigem Schwefel merkbar angegriffen.

Die untersuchten Legierungen verhielten sich wie folgt: Zugabe von Zinn zum Kupfer drückt zwar den Angriff herunter, die schützende Wirkung ist jedoch erheblich schwächer als die von Aluminium und namentlich von Zink.

Noch kräftiger schützend wirkt ein Mangangehalt. Für die Praxis ergibt sich hieraus, daß überall dort, wo die Möglichkeit besteht, daß freier Schwefel in fester oder flüssiger Form mit Metallen in Berührung kommt, die Verwendung von reinem Kupfer ausgeschlossen bleiben muß.

Auch Zinnbronze wird durch Schwefel gefährdet, wesentlich günstiger verhalten sich Aluminiumbronze, Manganbronze und Messing.

[1]) Die Proben waren vollständig blank geblieben.

Digitized by Google

Festigkeitsuntersuchungen an Zink.

Von **G. Sachs**[1]).

Über die Festigkeitseigenschaften des Zinks in verschiedenen Zuständen läßt sich aus der Literatur kein klares Bild gewinnen[2]). Gesichert erscheinen nur die Tatsachen, daß gegossenes Zink weit geringere Festigkeit und Dehnung als warm verformtes besitzt, und daß durch Glühen von verformten Material bei höheren Temperaturen ($> 150\,^\circ$ C) die Festigkeit und Dehnung wieder stark abfallen[3]).

Die vorliegende Arbeit bringt eine Reihe von Versuchen über die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften kalt gewalzten Zinks[4]) vom Walzgrad, von der Versuchsdauer, von der Glühtemperatur und von der Orientierung. Es wurden ermittelt:

1. Die Festigkeit σ_B bei gewöhnlicher Temperatur als Anhalt für den Verformungswiderstand beim Zugversuch. Bei einer Versuchsreihe wurde auch die Härte $H_{2,5/5/15}$ bestimmt[5]).
2. Die Bruchdehnung δ_{10} bezogen auf eine Meßlänge $l = 11{,}3\sqrt{\text{Querschnitt}}$.
3. Die Biegezahl B_z (Zahl der Hin- und Herbiegungen um je $90\,^\circ$ in einer technologischen Maschine) als Anhalt für die Formänderungsfähigkeit des Stoffes.
4. Die Festigkeit s_z bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo vielkristallines Zink ohne merkliche bleibende Dehnungen reißt (Reißfestigkeit). Der Wert s_z gibt daher einen Anhalt für den Trennungswiderstand des Zinks.

Ferner wurden bei einigen Rundstäben die Kurven: Wahre Spannung (s) — Querschnittverminderung (q) aufgenommen.

Systematische Versuche an kalt verformtem Zink sind bisher anscheinend nur von G. Masing und M. Polanyi[6]) ausgeführt worden, die die Reißfestigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft bestimmten. Sie fanden bei gewalztem und geglühtem Material mit feinem und grobem Korn die Reißfestigkeit des gewalzten Materials am höchsten, die des grobkörnigen Materials am niedrigsten und in allen Fällen wesentlich höher als die der festesten Einkristalle.

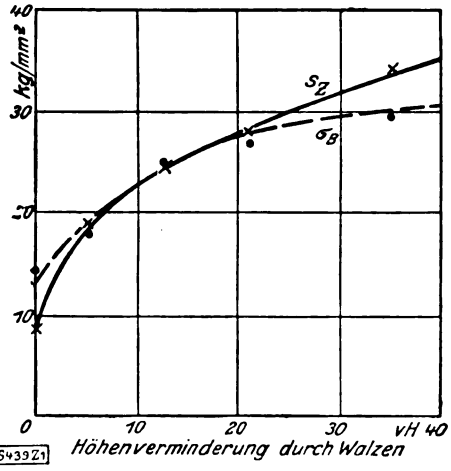


Abb. 1. Zugfestigkeit von kalt gewalztem Zink.
σ_B = bei gewöhnlicher Temperatur,
s_z = bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Gegossenes Zink I läßt sich nur mit großen Schwierigkeiten kalt walzen. Wird es dagegen bei Temperaturen zwischen 100 und $200\,^\circ$ C warm vorgewalzt, so läßt es sich gut kalt weiterwalzen; und die Neigung zum Aufreißen an der Oberfläche wird immer geringer, je dünner das Blech wird. Beim Walzen wird das Blech in der Regel etwas erwärmt. Hierauf dürfte es wohl zurückzuführen sein, daß die Ergebnisse an kalt gewalztem Material zahlenmäßig immer verschieden ausfallen. Denn die mechanische Erweichung von Zink beginnt nur wenig oberhalb der Raumtemperatur.

[1]) Original: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 187/93. 1925.

[2]) Ingall, D. H.: J. Inst. Metals (II) Bd. 26, S. 281—320. 1921.

[3]) Schulz, E. H.: Metall Erz Bd. 13, S. 279—289. 1916. — Martens, A.: Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 5, Erg.-H. 4. 1889; vgl. auch Hanszel: Z. Metallkunde Bd. 13, S. 211—213. 1921.

[4]) Die Versuche sind mit Zink I von Kahlbaum ausgeführt.

[5]) D. i. die Brinell-Härte bei einem Kugeldurchmesser von 2,5 mm, einer Belastung von 5 kg und einer Belastungsdauer von 15 sk.

[6]) Z. Phys. Bd. 28, S. 169—176. 1924; vgl. Erg. exakt. Naturwissensch. Bd. 2, S. 177—245. 1923.

Digitized by Google

1.

Abb. 1 und Zahlentafel 1 zeigen die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften vom Walzgrad bei hoher Versuchsgeschwindigkeit (Versuchsdauer 15—30 sk). Die Festigkeit σ_B, die Härte $H_{2,5/5/15}$ und auch die Reißfestigkeit s_z bei der Temperatur der flüssigen Luft steigen mit zunehmendem Walzgrad annähernd gleichartig an. Die Änderungen des Verformungswiderstandes (σ_B, $H_{2,5/5/15}$) durch Kaltverformung wären also, nach diesen Versuchen zu urteilen, ähnlich wie bei anderen Werkstoffen, wie Kupfer, Aluminium usw. Wir werden aber im nächsten Abschnitt sehen, daß bei Zink infolge des Einflusses der Versuchsgeschwindigkeit wesentlich andere Verhältnisse vorliegen.

Zahlentafel 1. Festigkeitseigenschaften von kalt gewalztem Zink.

Vorbehandlung: Warm gewalzt und geglüht 1 st bei 130—140° C. Versuchsgeschwindigkeit: In 10 sk ∼ 10 kg/qmm. Proben ⊥ Walzrichtung entnommen. Blechdicke: ∼ 0,5 mm.

Höhenverminderung durch Kaltwalzen q %	Bei gewöhnlicher Temperatur: Härte $H_{2,5/5/15}$ kg/qmm	Zugfestigkeit σ_B kg/qmm	Dehnung δ_{10} %	Reißfestigkeit bei Temperatur der flüssigen Luft s_z kg/qmm	Bemerkungen zu nebenstehender Spalte
0	30	14,5	36	8,8 ± 0,5	2 Versuche sofort nach
5	36	18,3	25	19,1 ± 1,2	dem Walzen, 1 bis
12,5	42	25,2	11	24,3 ± 0,8	2 Versuche nach 3 tä-
21	46	26,8	10	28,1 ± 1,1	gigem Lagern in
35	51,5	29,3	12	34,1 ± 0,5	Eiswasser

Bei höheren Walzgraden steigt σ_B bis 35 kg/qmm bei $q = 80$ bis 90%, während s_z außerordentlich unregelmäßig zwischen 25 und 47 kg/qmm streut.

Durch starke Kaltverformungen (80—90%) wird die Zugfestigkeit σ_B bis ∼ 35 kg/qmm erhöht. Die Reißfestigkeit s_z war jedoch bei stark gewalzten Proben im Gegensatz zu schwach gewalzten meist außerordentlich unregelmäßig; sie schwankte zwischen 25 und 50 kg/qmm. Dem Verlaufe der Kurve in Abb. 1 nach ist ein Wert von 50 kg/qmm nicht unmöglich, so daß die niedrigen Werte vielleicht auf unvermeidliche Beschädigungen des Materials bei weitgehenden Walzen zurückzuführen sind. Auf eine zeichnerische Wiedergabe der Dehnung δ_{10} ist verzichtet worden, da die Versuche ein sehr unregelmäßiges Verhalten der Dehnung erwiesen. Dies dürfte hauptsächlich auf die Neigung des Zinks zu mehrfachen Einschnürungen zurückzuführen sein. Jedoch ist im allgemeinen ein gewisser Zusammenhang zwischen Formänderungsfähigkeit (B_z, ψ) und Dehnung nicht zu verkennen, derart, daß Proben mit hoher Formänderungsfähigkeit auch hohe Dehnung aufweisen. Auch hier ist aber die Versuchsgeschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung.

2.

Abb. 2 und Zahlentafel 2 geben die Zugfestigkeit σ_B und Dehnung δ_{10} weitgehend kalt gewalzten (∼ 90%) und nach dem Walzen geglühten (345° C, 1 st) Materials bei verschiedener Versuchsdauer von 3 sk bis 20 st wieder. Hier zeigt sich eine bisher nicht beobachtete Erscheinung. Während bei kurzer Versuchsdauer (hoher Versuchsgeschwindigkeit) das kalt gewalzte Material sich als fester als das geglühte erweist, ist bei langer Versuchsdauer das geglühte fester als das kalt gewalzte. Bei einer Versuchsdauer von 2 min besitzen das kalt gewalzte und geglühte Material annähernd gleiche Festigkeit[1]).

[1]) Auch bei Bleidraht, der einmal sofort nach dem Ziehen, das andere Mal nach $^1/_2$stündigem Ausglühen bei 100° C untersucht wurde, ergab sich die gleichartige Erscheinung, daß bei einer Versuchsdauer von mehr

Digitized by Google

Zahlentafel 2. Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit auf die Festigkeit und Dehnung von Zinkblech. Blechdicke: 0,35 mm. Proben ⊥ Walzrichtung entnommen.

Kalt gewalzt 90 % Höhenverminderung			Kalt gewalzt und geglüht 345° C, 1 st		
Versuchsdauer	Festigkeit σ_B in kg/qmm	Dehnung δ_{10} in %	Versuchsdauer	Festigkeit σ_B in kg/qmm	Dehnung δ_{10} in %
< 3 sk	38,3	10	2,4 sk	20,0	17,5
4,4 „	36,6	15	4 „	20,4	25
6,6 „	35,1	11	8,2 „	19,4	27,5
25,2 „	28,5	19	∼ 15 „	18,8	22,5
1 min 12 „	24,9	25	17,0 „	17,8	20
1 „ 39 „	23,0	41	32,4 „	16,4	12,5
3 „ 30 „	21,0	40	1 min 13 „	17,0	20
5 „ 51 „	18,4	39	2 „ 20 „	16,2	19
12 „ 24 „	16,1	66	6 „ 38 „	15,7	32,5
15 „ 54 „	16,0	61	10 „ 22 „	15,2	34
19 „ 5 „	15,9	65	∼ 31,5 „	14,8	31
34 „ 15 „	12,8	80	∼ 31,5 „	13,8	24
1 st 3 „ 20 „	11,8	81	1 st 0 „	14,1	24
1 „ 38 „ 43 „	11,6	111	2 „ 16 „	14,7	35
∼ 20 st (?)	7,9	125	5 „ 33 „	13,8	—
			∼ 8 „	14,5	—

Proben teils ohne, teils mit deutlicher Einschnürung.

Einen grundsätzlich anderen Einfluß hat die Versuchsgeschwindigkeit, wie Abb. 3 zeigt, auf die Reißfestigkeit s_s bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die Reißfestigkeit des gewalzten Materials steigt, soweit die erhebliche Streuung der Ergebnisse ein Urteil zuläßt, mit wachsender Versuchsdauer (abnehmender Versuchsgeschwindigkeit) langsam an[1]). Eine bleibende Dehnung war bei den Stäbchen nicht

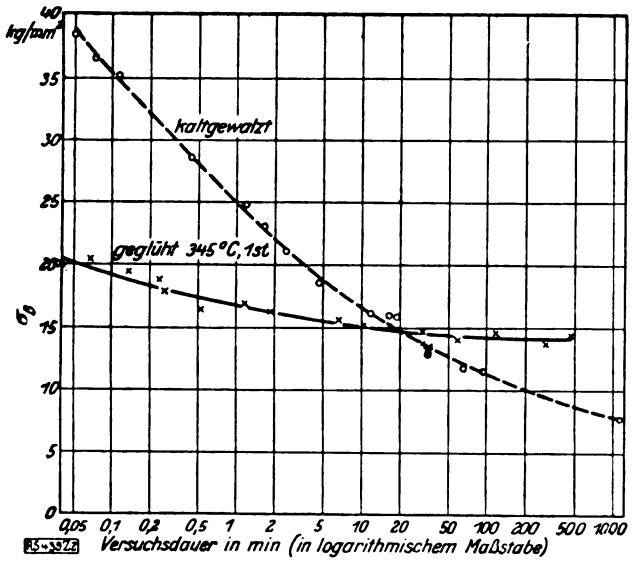


Abb. 2. Zugfestigkeit von gewalztem und geglühtem Zink bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

als 5 sk die geglühten Drähte fester als die gezogenen waren. Bei Versuchen, die nicht länger als 5 sk dauerten, hatten dagegen die gezogenen und geglühten Drähte annähernd gleiche Festigkeit. Diese Tatsache läßt sich nur so deuten, daß das Rekristallisationsbestreben des kalt verformten Materials durch die aufgebrachte Belastung erhöht wird und daher bei genügend langer Versuchsdauer zur mechanischen Erweichung des Stoffes führt. Bei geglühtem Material tritt dagegen die durch den Zugversuch hervorgerufene Härtung in Erscheinung. Dieser Auffassung entsprechend liegt auch der Überschneidungspunkt, wo kalt verformter und geglühter Stoff gleiche Festigkeit besitzen, bei dem bei gewöhnlicher Temperatur erweichenden Blei schon bei einer Versuchsdauer von 5 sk, bei Zink, das bei Raumtemperatur noch nicht merklich rekristallisiert (vgl. S. 28), erst bei einer weit längeren Versuchsdauer.

[1]) Die Versuche in flüssiger Luft wurden mit Hilfe von Pappröhrchen, die mit Plastilin unten abgedichtet waren und in die flüssige Luft hineingegossen wurde, durchgeführt.

Die Versuche, bei denen die Stäbchen am oberen Ende rissen, wurden bei dieser Versuchsreihe nicht berücksichtigt, da sie wesentlich ungleichmäßigere Ergebnisse als die anderen Versuche zeitigten. Das obere Ende der Stäbchen war zeitweise nicht mit flüssiger Luft bedeckt.

Digitized by Google

nachweisbar. Trotzdem dürfte der Anstieg der Reißfestigkeit mit zunehmender Versuchsdauer z. T. darauf zurückzuführen sein, daß bei längerer Versuchsdauer die Stäbchen sich stärker dehnen können als bei kurzer und hierdurch eine Erhöhung des Trennungswiderstandes [„Reißverfestigung“ [1])] eintritt. Daß die gewalzten Stäbchen keineswegs besonders spröde sind [2]), geht auch daraus hervor, daß sie in keinem Falle an den für die Dehnungsmessung eingerissenen Marken brachen, wozu spröde Stoffe in hohem Maße neigen („Kerbwirkung“). Die geglühten Stäbchen lassen dagegen nach Abb. 3 keinen Anstieg der Reißfestigkeit mit zunehmender Versuchsdauer

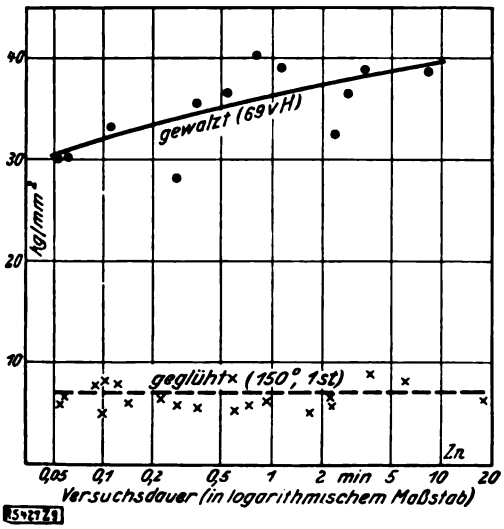


Abb. 3. Zugfestigkeit von gewalztem und geglühtem Zinkblech bei der Temperatur der flüssigen Luft (Reißfestigkeit) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

erkennen. Dies steht in Übereinstimmung mit der weiter unten erwähnten Tatsache, daß sich geglühtes Material in der Regel erheblich spröder als kalt verformtes verhält. Da gegossenes Zink selbst bei Raumtemperatur spröde ist, erklärt sich durch diese Versuche auch die Beobachtung, daß die Festigkeit gegossenen Materials von der Geschwindigkeit unabhängig ist [3]).

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Versuche über den Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit auf die Festigkeit beweisen die Notwendigkeit der zu Beginn der Arbeit vorgenommenen Trennung in der Bezeichnung für die Festigkeit. Solange ein Stoff örtlich einschnürt, mißt die Festigkeit nur irgendeinen Wert des Verformungswiderstandes [4]); für die Festigkeit solcher Stäbe sei der übliche Ausdruck Festigkeit beibehalten.

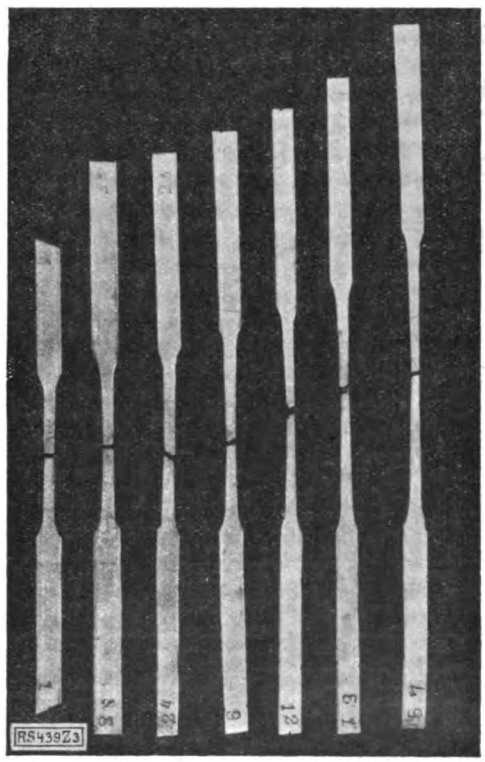


Abb. 4. Zerreißversuche an kalt gewalztem Zinkblech bei verschiedener Versuchsdauer.

Stab Nr.	1	35	24	6	12	51	57
Versuchsdauer ..	6,6 sk	1 min 12 sk	3 min 30 sk	19 min 5 sk	34 min 15 sk	1 st 39 min	~ 20 st
Festigkeit σ_B in kg/qmm	35,1	24,9	21,0	15,9	12,8	11,6	7,9
Dehnung $\delta_{1,6}$ in %	11	25	40	65	80	111	153

[1]) Polanyi, M.: Z. Elektrochem. Bd. 28, S. 16—20. 1922.

[2]) Masing, G. u. M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 28, S. 169—176. 1924 erwähnen, daß gewalztes Zink bei der Temperatur der flüssigen Luft mit Ansätzen zu Einschnürungen reißt.

[3]) Hauser, F.: Ber. dt. Phys. Ges. Bd. 15, S. 1278—1300. 1913.

[4]) Ludwik, P.: Z. V. d. I. Bd. 68, S. 212—214. 1924; Z. Metallkunde Bd. 16, S. 207—212. 1924.

Digitized by Google

Reißt dagegen ein Stoff ohne Einschnürung, so mißt die Festigkeit den Widerstand des Stoffes gegen Trennung seiner Teile — der als „Reißfestigkeit" bezeichnet wurde.

Was die Dehnung δ_{10} anbetrifft, so ist diese eigenartigerweise bei den kalt gewalzten Blechen in hohem Maße von der Versuchsdauer abhängig, bei den geglühten dagegen nicht merklich. Wie Abb. 4 und Zahlentafel 2 zeigen, wächst die Dehnung des kalt verformten Stoffes von $\delta_{10} = 10\%$ bei 3 sk mit zunehmender Versuchsdauer bis $\delta_{10} = 150\%$ bei ~ 20 st[1]). Beim geglühten Material lag die Dehnung dagegen ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit zwischen $\delta_{10} = 12{,}5$ und 35%. Diese Proben wiesen trotz der hohen Glühtemperatur (350° C) meist noch eine Einschnürung auf.

3.

Die Festigkeitseigenschaften der kalt gewalzten Bleche hängen, wie schon vielfach beobachtet ist[2]), von der Richtung der Probe zur Walzrichtung ab. Und zwar sind entsprechend Abb. 5 die Zugfestigkeit σ_B bei schneller Versuchsdurchführung und die Reißfestigkeit s_z bei der Temperatur der flüssigen Luft in der Walzrichtung am kleinsten, senkrecht zur Walzrichtung am größten. Die Biegezahl B_z hat umgekehrt in der Walzrichtung ihren größten, senkrecht zur Walzrichtung ihren kleinsten Wert. Durch Glühen — selbst bei Temperaturen über 300° C — konnten diese Unterschiede in den Festigkeitseigenschaften nicht beseitigt werden.

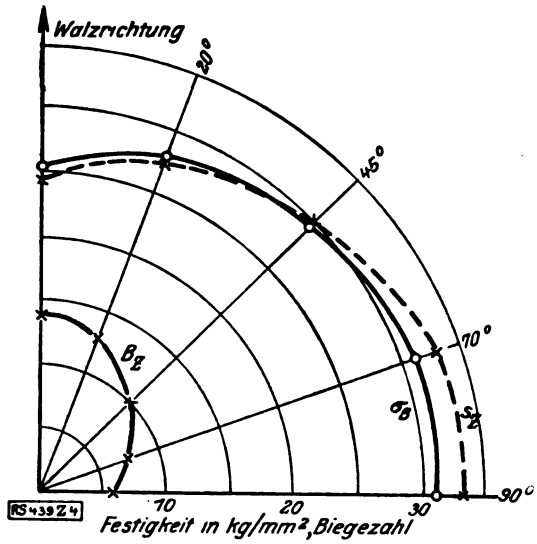


Abb. 5. Einfluß der Orientierung auf die Festigkeitseigenschaften von Zinkblech.
σ_B = Festigkeit bei Raumtemperatur.
s_z = Reißfestigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft.
B_z = Biegezahl.

Wieweit ein solcher Orientierungseffekt als Folge der durch Kaltverformung hervorgerufenen Gleichrichtung der Zinkteilchen (Deformationsstruktur) anzusehen ist, erscheint nicht klar. Einerseits ist schon die durch Walzen hergestellte Gleichrichtung in Zink sehr unvollkommen[3]), und Versuche an anderen Stoffen, wie Kupfer[4]) und Messing[5]), sprechen eher dafür, daß solche Orientierungsunterschiede mit der Verteilung der Verunreinigungen zusammenhängen. Anderseits ist hier durch abwechselndes Warmwalzen in verschiedenen Richtungen ein Orientierungseffekt vor dem endgültigen Kaltwalzen vermieden worden. Ich möchte daher schließen, daß auch in rekristallisiertem Stoff ausnahmslos eine durch die vorangegangene Kaltverformung bewirkte Symmetrie der Anordnungen herrscht[6]), die für Unterschiede der Festigkeitseigenschaften in verschiedenen Richtungen — wenigstens bei Zink — verantwortlich zu machen ist.

---

[1]) Martens, A.: Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 5, Erg.-H. 4. 1889.

[2]) Meyer, D.: Metallurgie Bd. 3, S. 53—59. 1906. — Moore, H. F.: Univ. Illinois Bull. Bd. 9, Nr. 52. 1911; vgl. J. Inst. Metals (II) Bd. 14, S. 230. 1915. — Ingall, D. H.: J. Inst. Metals (II) Bd. 26, S. 281—320. 1921. — Martens, A.: Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 5, Erg.-H. 4. 1889.

[3]) Mark, H.: Z. Krist. Bd. 61, S. 75—91. 1925. [4]) Müller, W.: Forsch.-Arb. V. d. I. Nr. 211. 1918.

[5]) Körber, F. u. J. H. Wieland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 3, 1, S. 57—87. 1921; vgl. Z. Metallkunde Bd. 14, S. 207—211. 1922.

[6]) Ettisch, M., M. Polanyi u. K. Weissenberg: Z. phys. Chem. Bd. 99, S. 332—337. 1921. — Schröder, E. u. G. Tammann: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 201—206. 1924. — Glocker, R. u. E. Kaupp: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 377—379. 1924.

Digitized by Google

Zahlentafel 3.

Einfluß der Glühtemperatur auf die Festigkeitseigenschaften von kalt gewalztem Zink.

Versuchsgeschwindigkeit: Je 10 kg/qmm ∼ 10 sk. Proben ⊥ Walzrichtung entnommen.

Zustand	Versuche bei Raumtemperatur: Zugversuch, Festigkeit σ_B in kg/qmm, Einzelwerte	Festigkeit σ_B in kg/qmm, Mittelwert	Dehnung δ_{10} %, Einzelwerte	Dehnung δ_{10} %, Mittelwert	Biegezahl, Zahl der Versuche	Biegezahl B_z	Versuche in flüssiger Luft, Reißfestigkeit s_z in kg/qmm, Einzelwerte	Reißfestigkeit s_z in kg/qmm, Mittelwert	Bemerkungen
kalt gewalzt von 1,37 mm auf 0,525 mm = 62 %	31,6 31,5 31,9 31,4	31,6 ± 0,15	— 15,5 16 12	14,5	9	6,7 ± 0,4	33,2; 35,7 31,9; 29,8 27,4; >36,4[1]) 29,4; 27,0	32,6 ± 3,0	graue, samtartige Bruchfläche
geglüht 50° C, 30 min	33,8 35,6 31,6 32,6	33,4 ± 1,3	— 20 19,5 18	19	8	7,4 ± 0,6	42,0 33,4 36,9 31,5	35,95 ± 3,5	graue, samtartige Bruchfläche
60° C, 30 min	21,2(?) 22,4 22,7 —	22,1 ± 0,6	— 21 22 —	21,5	6	5,25 ± 0,25	20,9 19,8 15,8 20,0	18,9 ± 1,6	Bruchfläche zum Teil grau, zum Teil glänzende Kornfläche
70° C, 30 min	— 21,2 21,6 20,0 —	20,9 ± 0,6	— 27 24 27 —	26	6	4,7 ± 0,3	17,4 18,1 15,6 19,5 16,8	17,5 ± 1,1	Bruchfläche zum Teil grau, zum Teil glänzende Kornfläche
100° C, 30 min	19,2 19,8 **21,0** **20,6**	20,15 ± 0,6	— 28 **27** **25**	26,5	8	3,0 ± 0,4	13,2 16,6 **14,0** **15,1**	15,0 ± 1,1	**glänzende, feinkörnige Bruchfläche**
160° C, 30 min	**18,9** **19,9** **18,9** **16,2**	**18,5 ± 1,1**	**19,5** — **16** **5,5**	**13,5**	**8**	**1,9 ± 0,3**	**15,6** **12,6** **12,3** **13,6**	**13,5 ± 1,1**	**glänzende, feinkörnige Bruchfläche**
250° C, 30 min	**20,0** **18,2** **20** **19,7**	**19,3 ± 0,7**	**20** **5** **20** **12**	**14**	**6**	**1,6 ± 0,5**	**15,8** **16,5** **16,2** **15,9**	**16,1 ± 0,25**	**glänzende, feinkörnige Bruchfläche**
350° C, 30 min	**6,4** **5,8** **5,1** —	**5,8 ± 0,4**	— **4** **4** —	**4**	**7**	**1,0 ± 0,1**	**3,8** **2,5** **3,7(?)** **2,9**	**3,2 ± 0,5**	**Glänzende, spiegelnde Bruchfläche, meist aus einer oder einigen wenigen völlig ebenen Kristallflächen bestehend**

[1]) **Im Kopf gerissen.**

Die vollkommene Unordnung der Teilchen nach dem Ausglühen bei hohen Temperaturen, die durch Röntgenuntersuchungen[1]) bestätigt scheint, dürfte sich durch die große Streuung in der symmetrischen Anordnung zwanglos erklären. Eine solche Streuung erscheint jedoch keinesfalls mit einer völligen Unordnung identisch.

[1]) **Glocker, R. u. E. Kaupp:** Z. Metallkunde Bd. 16, S. 377—379. 1924.

Digitized by Google

4.

Im Gegensatz zu Beobachtungen anderer Forscher[1]) konnte, wie Abb. 6 zeigt, bei kalt gewalztem und dann bei Raumtemperatur (15—20° C) bis zu 2 Monaten gelagertem Zink keine erhebliche Veränderung der Festigkeit im Sinne einer mechanischen Erweichung und auch keine Rekristallisation beobachtet werden. Der schwache Festigkeitsabfall nach dem ersten Tage überschreitet kaum die Genauigkeitsgrenze der Ergebnisse.

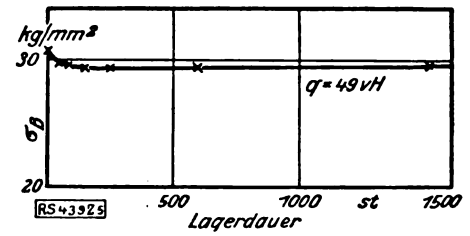


Abb. 6. Einfluß des Lagerns bei Raumtemperatur auf die Zugfestigkeit von kalt gewalztem Zinkblech.

Halbstündiges Glühen des kalt gewalzten Materials bei höheren Temperaturen verändert die Festigkeitseigenschaften entsprechend Zahlentafel 3 und Abb. 7, Glühen bei 50° C ruft eine Erhöhung sämtlicher ermittelten Festigkeitseigenschaften hervor, eine Erscheinung, die mit G. Masing auf die Entfernung von Reckspannungen zurückgeführt werden kann[2]). Oberhalb 50° C erfolgt dann ein schroffer Abfall der Festigkeit σ_B bei schneller Versuchsdurchführung, der Reißfestigkeit s_z bei der Temperatur der flüssigen Luft und der Biegezahl B_z, während die Dehnung δ_{10} zunächst ansteigt. Glühen bei Temperaturen über 60° C ruft einen weiteren schwachen Abfall aller Größen hervor, auch der Dehnung; Glühen bei Temperaturen über 250° C läßt wieder alle Werte schroff abfallen. Während die bis 250° C geglühten Proben noch eine deutliche Einschnürung erkennen ließen, brachen die bei 350° C geglühten, sehr grobkörnigen Proben (vgl. S. 30) glatt in Kristallflächen ohne merkliche Einschnürung. Jedoch blieb in anderen Fällen sehr stark kalt gewalztes Material noch nach mehrstündigem Glühen bei 400° C feinkörnig und formänderungsfähig, während anderseits bei 150° C geglühtes Material schon grobkörnig und spröde ausfiel (vgl. Abb. 3 und 4).

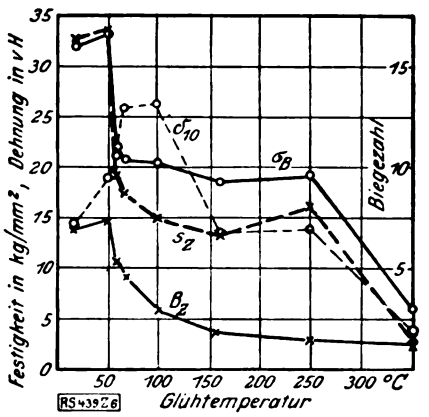


Abb. 7. Einfluß des Glühens auf die Festigkeitseigenschaften von kalt gewalztem Zink. (Höhenabnahme 62%, Dicke ~ 0,5 mm.)
σ_B = Festigkeit bei gewöhnlicher Temperatur,
s_z = Reißfestigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft.
B_z = Biegezahl,
δ_{10} = Dehnung auf Meßlänge = 11,3 $\sqrt{\text{Querschnitt}}$.

Bei 250° C tritt ein schwacher Höchstwert in den Festigkeitseigenschaften auf, dessen Ursache nicht geklärt ist. Vielfach werden für Unstetigkeiten im Verhalten von Zink in diesem Temperaturgebiet eine Umwandlung verantwortlich gemacht[3]). Jedoch geben nach Mathewson[4]) Röntgenuntersuchungen an sehr reinem Material keinen Anhalt für eine solche Umwandlung.

Nach dem Verhalten der Festigkeit σ_B und der Dehnung δ_{10} (vgl. Abb. 7) im Temperaturgebiet zwischen 50 und 100° C zu urteilen, verhält sich Zink wie andere Werkstoffe, z. B. Kupfer, Aluminium, Eisen usw., wo das Glühen Rückgang der Kaltverformung und damit eine Herabsetzung der Festigkeit und eine Heraufsetzung der Dehnung hervorruft. Nach den Erfahrungen an anderen Metallen würde man dann den Abfall der Dehnung bei höheren Temperaturen auf

[1]) Timoféef, G.: Rev. Mét. (Mém.) Bd. 15, S. 127—132. 1924. — Masing, G.: Z. Metallkunde Bd. 12, S. 457—498. 1920.

[2]) Z. Metallkunde Bd. 16, S. 257—264, 301—307. 1924.

[3]) Bingham, K.: J. Inst. Metals (II) Bd. 24, S. 333—360. 1920.

[4]) J. Franklin Inst. Bd. 199, S. 37—50. 1925; vgl. Z. Metallkunde Bd. 17, S. 171. 1925.

Digitized by Google

Zahlentafel 4. Festigkeitseigenschaften von geschmiedetem und kalt nachgestrecktem Zink nach halbstündigem Glühen bei verschiedenen Temperaturen.

Behandlung nach dem Schmieden. Glühtemperatur	Durchmesser d mm	Festigkeit σ_B kg/qmm	Dehnung δ_{10} %	Querschnittsverminderung ψ %	Wahre Höchstlastspannung s_h kg/qmm	Wahre Zerreißspannung [1] s_z kg/qmm	Versuchsdauer min
35% kalt gewalzt [2]	6,01	17,5	—	91,5	18,0	27,5	20
—	8,02	15,6	41	70	16,1	22,6	136
60° ?	8,01	16,9	10	54	17,4	21,9	24
70°	8,03	15,0	20	59	15,3	21,2	68
100°	8,08	15,5	12,5	34	15,6	19,8	25
200°	8,06	7,4	1,5	1	7,5	7,5	10

[1]) Höchste beobachtete Spannung. [2]) Kalt nachgestreckt und kalt gewalzt.

Kornvergröberung infolge Überhitzung zurückführen. Das Verhalten der Reißfestigkeit s_z bei der Temperatur der flüssigen Luft und vor allem der Biegezahl B_z weist jedoch darauf hin, daß Glühen kalt verformten Zinks dessen Formänderungsfähigkeit herabsetzt. Durch die weiter unten mitgeteilten Versuche an Rundstäben (Zahlentafel 4, Abb. 8) wird diese Auffassung bestätigt, da das Glühen geschmiedeter Stäbe ihre Bruchquerschnittsverminderung ψ beim Zugversuch vermindert. Bei Zink wird demnach im Gegensatz zu bisherigen Erfahrungen an Metallen[1]) die Formänderungsfähigkeit — gemessen durch die Biegezahl B_z und die Bruchquerschnittsverminderung ψ — durch Kaltverformung erhöht, durch Glühen wieder herabgesetzt. Die Dehnung erweist sich im Falle des Zinks als unbrauchbar für die Kennzeichnung der Formänderungsfähigkeit.

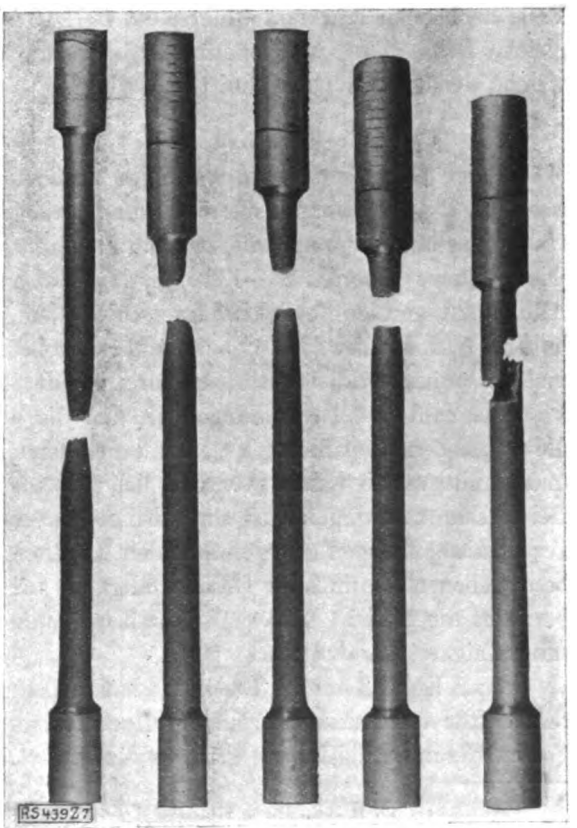


Abb. 8. Geschmiedete und bei verschiedenen Temperaturen 30 min lang geglühte Zinkstäbe.

Glühtemperatur . . . °C	20	60	70	100	200
Querschnittsverminderung %	70	54	66	33	1

[1]) Eine Erhöhung der Formänderungsfähigkeit durch Kaltverformung ist bei Metallen noch im Gebiet zwischenkristalliner Sprödigkeit beobachtet worden. (Jeffries, Z. u. R. S. Archer: Chem. Met. Engg. Bd. 27, S. 747—751. 1922; vgl. Z. Metallkunde Bd. 15, S. 259 u. 260. 1923; Z. Metallkunde Bd. 17, S. 27 u. 28. 1925). Beobachtungen der Geologen (Seidl, E.: Die Permische Salzlagerstätte im Graf-Moltke-Schacht, Berlin 1914; vgl. Z. Geol. Ges. Bd. 65, S. 138. 1913) deuten darauf hin, daß Kaltverformung auch die Formänderungsfähigkeit von Steinsalz erhöht.

Digitized by Google

5.

Das Gefüge der kalt gewalzten und geglühten Proben blieb bis 50° C unverändert, d. h. körnig, aber ohne deutliche Korngrenzenzeichnung[1]). Der Bruch dieser Proben war grau, scheinbar „amorph". Bei 60° C war Rekristallisation, verbunden mit unterschiedlicher Reflexion der einzelnen Körner („dislozierte Reflexion"), eingetreten; dieses feinkörnige Gefüge blieb in dem genauer untersuchten Falle (vgl. Abb. 7) bis 250° C annähernd unverändert. Der Bruch zeigte viele glänzende Kristallflächen. Die bei 350° C geglühten Proben bestanden meist aus mehreren großen Kristalliten nebst Nestern von kleinen. Diese waren offenbar Reste der früheren Struktur, die von den großen Kristalliten aufgezehrt wurde[2]). Die großen Kristallite wiesen nach dem Zugversuch bis zu 3 Systemen zwar paralleler, aber unregelmäßig begrenzter Streifen auf, die in der Literatur als Zwillingsstreifen gedeutet werden[3]). Eine Röntgenuntersuchung gab aber keinen Anhalt für Zwillingslagen, so daß diese Streifen eher eine Folge von Gleitungen zu sein scheinen[4]).

Betont sei nochmals, daß bisher kein Anhalt für Gesetzmäßigkeiten der Rekristallisation bei Zink festgestellt sind. Ohne erkennbare Ursache blieb das gewalzte Material in einem Falle nach noch längerem Glühen bei 400° C feinkörnig, während in einem anderen Falle die gleiche Behandlung zu Proben führte, die anscheinend nur aus einigen Kristallen bestanden, welche den ganzen Querschnitt ausfüllten.

6.

Einige Glühversuche an warm geschmiedeten und kalt nachgestreckten — in einem Falle auch um 35% Querschnittsverminderung herabgewalzten — Rundstäben ergaben bei den unter 200° C geglühten Proben entsprechend Zahlentafel 4 keine wesentlichen Festigkeitsunterschiede. Die Versuche dauerten 25—136 min, lagen also in einem Geschwindigkeitsgebiet, wo wir nach Abb. 2 nur geringe Festigkeitsunterschiede bei gewalztem und geglühtem Material zu erwarten haben. Nur die bei 200° C ausgeglühte Probe erwies sich, wie Abb. 8 zeigt, als grobkörnig und riß ohne merkliche Einschnürung bei der halben Last wie die anderen Proben.

Aus Zahlentafel 4 erkennen wir, daß die vom Stoff getragene mittlere Höchstspannung, die wahre Zerreißspannung s_z[5]), mit zunehmender Glühtemperatur stetig abnimmt. Die Bruchquerschnittsverminderung ψ verhält sich mit einer Ausnahme (Glühtemperatur 60° C) gleichartig. Bei diesem Ausnahmefall ist sowohl die Querschnittsverminderung als auch die Versuchsdauer verhältnismäßig gering gegenüber den anderen Versuchen. Dies erklärt sich aus dem obenbeschriebenen Einfluß der Geschwindigkeit auf den Trennungswiderstand, vgl. Abb. 3, und bestätigt die Ansicht Ludwiks[6]), daß bei Zink Erhöhung der Geschwindigkeit die Formänderungsfähigkeit herabsetzt.

Einen Einfluß auf die Festigkeit hat jedoch nach diesen Versuchen die bei steigender Glühtemperatur abnehmende Formänderungsfähigkeit des Stoffes erst dann, wenn, wie Abb. 8 zeigt, die Formänderungsfähigkeit so gering geworden ist, daß keine örtliche Einschnürung mehr eintritt[7]).

---

[1]) Ingall, D. H.: J. Inst. Metals (II) Bd. 26, S. 281—320. 1921.

[2]) Fränkel, W.: Z. Elektrochem. Bd. 23, S. 302. 1917.

[3]) Czochralski, J.: Moderne Metallkunde. Berlin: Julius Springer 1924.

[4]) O. Mügge (Z. anorg. Chem. Bd. 121, S. 68—72. 1922) führt nur Eisen, Zinn, Wismut und Antimon als diejenigen Metalle an, die bei Verformungen Zwillinge bilden.

[5]) Dieser Wert hat eine annähernd gleiche physikalische Bedeutung bei gewöhnlicher Temperatur wie die Reißfestigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft, nämlich die eines Trennungswiderstandes.

[6]) Ludwik, P.: Stahleisen Bd. 43, S. 1427 u. 1428. 1923.

[7]) Sachs, G.: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, S. 66. Leipzig 1925.

Digitized by Google

7.

Bei den Rundstäben wurden während der Belastung die Querschnittsänderungen an verschiedenen Stellen des Stabes verfolgt. Abb. 9 zeigt die Kurven: Wahre Spannung-Querschnittsverminderung für 3 Querschnitte eines Stabes und die Kraft-Querschnittskurve für dessen Einschnürquerschnitt. Aus Abb. 9 erkennen wir, daß fast die gesamte Dehnung von Zink erst nach Überschreitung der Höchstlast vor sich geht. Infolge der Neigung zu mehrfachen Einschnürungen wird sich die Dehnung von Zink kaum in einen gleichmäßigen und einen der Einschnürung zugehörigen ungleichmäßigen Anteil zerlegen lassen; eher könnte man hier die Gesamtdehnung als eine Kette von Einschnürungen auffassen (vgl. Abb. 9). Die hohe Neigung

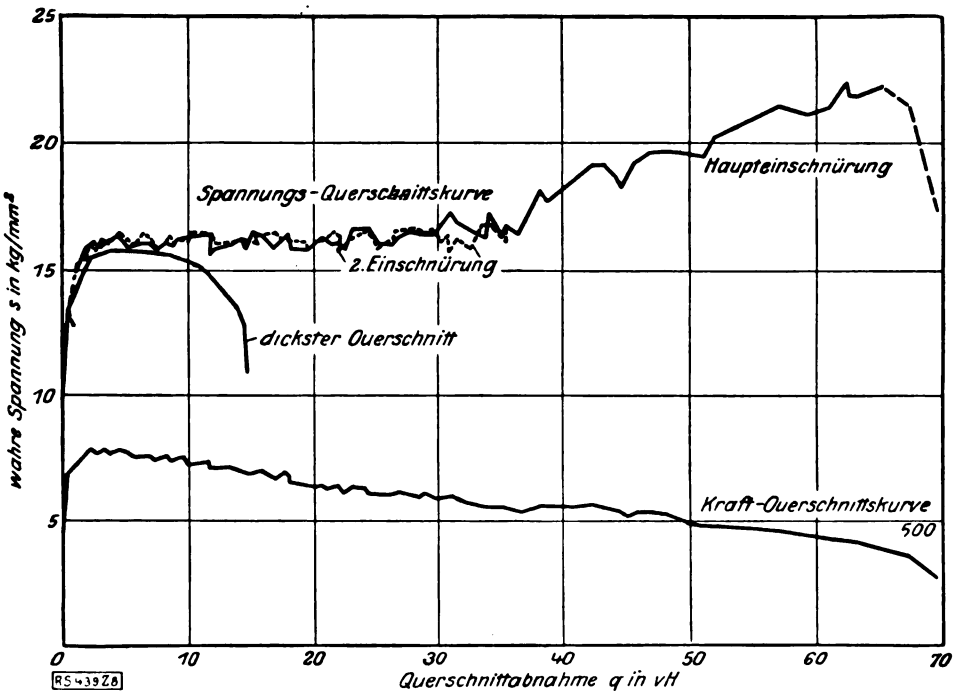


Abb. 9. Kurve: Wahre Spannung — Querschnittsverminderung für einen Zinkstab (geschmiedet, kalt nachgestreckt).

zu mehrfachen Einschnürungen scheint mit der hohen Geschwindigkeitsabhängigkeit der Fließspannung zusammenzuhängen, da auch Blei, Thallium u. a. niedrig schmelzende Stoffe beim Zerreißversuch häufig mehrere Einschnürungen bilden. Bei Zink dürfte hierauf auch der unregelmäßige Kraftverlauf beim Zugversuch von Einfluß sein[1]).

Der Verlauf der Kurve: Wahre Spannung — Querschnittsverminderung des hexagonalen Zinks weicht vom Verlauf der Kurven regulärer Stoffe[2]), die unter sich sehr ähnlich sind, weitgehend ab. Schon nach geringen Formänderungen erreicht die Spannung einen Betrag, der sich erst bei der endgültigen Ausbildung einer Einschnürung nennenswert erhöht. Dagegen zeichnen sich Zink-Einkristalle einerseits durch einen bis zu außerordentlich hohen Formänderungen fort-

[1]) Sachs, G.: Ber. Werkstoffaussch. V. dt. Eisenhüttenleute Nr. 58. 1925.

[2]) Moellendorff, W. v. u. J. Czochralski: Z. V. d. I. (I) Bd. 57, S. 931—935. 1913. — Körber, F.: Mitt. Eisenforsch. Bd. 3, 2, S. 1—15. 1922; vgl. Stahleisen (I) Bd. 42, S. 365—370. 1922. — Körber, F. u. W. Rohland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 5, S. 55—68. 1924; vgl. Stahleisen (I) Bd. 44, S. 290. 1924.

Digitized by Google

schreitenden Spannungsanstieg, anderseits durch eine sehr geringe Festigkeit aus[1]). Reguläre Stoffe haben dagegen wohl in Vielkristallform einen steileren Spannungsanstieg — eine höhere Verfestigungsfähigkeit —, aber höchstens doppelt so hohe Festigkeit wie Einkristalle[2]).

Zu einer Klärung der wichtigen Frage, wie die hohe Abhängigkeit des Verformungs- und Trennungswiderstandes des Zinks von der Korngröße und der Kaltverformung abhängen, reichen die mitgeteilten Versuche jedoch nicht aus.

Zusammenfassung.

Die Arbeit bringt einige Festigkeitseigenschaften von kalt verformtem Zink in Abhängigkeit vom Walzgrad, von der Versuchsdauer, von der Glühtemperatur und von der Orientierung.

1. Mit zunehmendem Walzgrad nehmen sowohl der Verformungswiderstand (Festigkeit und Härte bei Raumtemperatur und hoher Versuchsgeschwindigkeit) als auch der Trennungswiderstand (Festigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft) zu.

2. Die Festigkeit bei Raumtemperatur von kalt gewalzten Proben hängt in viel stärkerem Maße von der Versuchsgeschwindigkeit ab als die Festigkeit geglühter Proben, derart, daß bei einer bestimmten Versuchsdauer die gewalzten und geglühten Blechstreifen gleich fest sind. Bei geringer Versuchsdauer sind die gewalzten Streifen fester als die geglühten, bei langer Versuchsdauer die geglühten fester als die gewalzten. Die Festigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft (Reißfestigkeit) nimmt dagegen bei gewalztem Material mit der Versuchsdauer zu, während sie bei geglühten Proben von der Versuchsdauer nicht erkennbar abhängt.

3. Blechstreifen, die in der Walzrichtung entnommen sind, haben die geringste Festigkeit und höchste Biegezahl, Streifen senkrecht zur Walzrichtung die höchste Festigkeit und geringste Biegezahl von allen Richtungen. Dieser Orientierungseffekt läßt sich durch Glühen nicht völlig beseitigen.

4. Durch Lagern bei Raumtemperatur ändern sich die Festigkeit und das Gefüge des um 50% kalt verformten Zinkes I nicht merklich. Glühen ($^1/_2$ st) bei 50° C ruft eine Erhöhung aller ermittelten Festigkeitseigenschaften hervor. Durch Glühen oberhalb 50° C tritt ein schroffer Abfall aller Festigkeitseigenschaften ein, durch Glühen bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes bisweilen ein weiterer starker Abfall.

5. Glühen oberhalb 50° C verändert das unregelmäßige, körnige Gefüge des gewalzten Zinks in ein feinkörniges, polyedrisches. Eine wesentliche Kornvergröberung tritt in der Regel erst bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes durch Neubildung großer Kristallite ein, die die kleinen Kristallite des rekristallisierten Gefüges aufzehren.

6. Bei kalt verformten Rundstäben wurde mit zunehmender Glühtemperatur ein Abfall der Bruchquerschnittverminderung und der höchsten beobachteten Spannung festgestellt.

7. Die Kurven: Wahre Spannung — Querschnittsverminderung des polykristallinen Zinks verlaufen wesentlich anders als die Kurven von regulären Stoffen und von Zinkkristallen. Die Dehnung von Zink ist als eine Kette von Einschnürungen anzusehen.

Die Durchführung der Arbeit geschah mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, der hierfür bestens gedankt sei.

---

[1]) Masing, G. u. M. Polanyi: Erg. exakt. Naturwissensch. Bd. 2, S. 177—235. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 104—107. 1924.

[2]) Wetzel, E.: Mitt. Metallforsch. Bd. 1, S. 24—40. 1922; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 65—67. 1924. — Sachs, G.: Mech. Technologie S. 148. — Edwards, C. A. u. L. B. Pfeil: J. Iron Steel Inst. (I) Bd. 109, S. 129—158. 1924; vgl. Stahleisen Bd. 44, S. 1151—1153. 1924. — Carpenter, H. C. H. u. C. F. Elam: Proc. of the roy. soc. of London, Ser. A, Bd. 107, S. 171—180. 1925.

Digitized by Google

Festigkeitseigenschaften und Struktur einiger begrenzter Mischkristallreihen.

Untersuchungen an den silberreichen festen Lösungen der Systeme Ag-Mg, Ag-Al, Ag-Sb, Ag-Sn, Ag-Zn, Ag-Cd und Ag-Mn [1].

Von **F. Saeftel** und **G. Sachs** [2].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den mechanischen Eigenschaften einiger homogener Zweistoff-Silberlegierungen [3]. Untersucht wurden die silberreichen festen Lösungen von Ag mit Mg, Al, Sb, Sn, Zn, Cd und Mn bis nahe an die Sättigungsgrenze. Durch Feststellung der Abhängigkeit der Härte [4] des nach dem Gießen kalt verformten Materials von der Glühtemperatur wurde zunächst diejenige Glühtemperatur ermittelt, welche eine eindeutige Kennzeichnung der mechanischen Eigenschaften gewährleistete. Um diese möglichst erschöpfend zu erfassen, wurden Zerreißversuche [5] nach neuen Gesichtspunkten durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung an reinem Silber und den Legierungsreihen erscheinen für die Kennzeichnung mechanischer Eigenschaften und für den Zusammenhang zwischen Zustandschaubild und mechanischen Eigenschaften von Bedeutung.

Infolge der leichten Oxydierbarkeit einiger Zusätze fiel bei den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln die Zusammensetzung der Schmelze häufig anders aus, als beabsichtigt worden war.

Die ersten Zerreißversuche an Proben, die an der Luft homogenisiert und ausgeglüht waren, zeigten so unregelmäßige Ergebnisse, daß auf ihre Wiedergabe völlig verzichtet worden ist. Infolgedessen wurden die Glühungen bei den hier mitgeteilten Versuchen im Hochvakuum vorgenommen. Von jeder Legierung wurden 2—3 gleich behandelte Stäbchen zerrissen; nur von den Ag-Sn-Legierungen stand je eine Probe zur Verfügung. Die Zerreißversuche dauerten im Durchschnitt 5—10 Min.

I. Härte und Glühtemperatur.

Bei der großen Zahl von Umständen, die auf die mechanischen Eigenschaften der Stoffe von Einfluß sind, ist es notwendig, bei der Mitteilung von Versuchsergebnissen die Untersuchungsverfahren und Versuchsbedingungen eingehend zu beschreiben. Um Ergebnisse zu gewinnen, die mit denen anderer Arbeiten vergleichbar sind, wird man dabei den Stoff in einen Zustand zu bringen versuchen, der sich ohne allzu große Schwierigkeit immer wieder herstellen läßt. Ein solcher „Grundzustand“ [6] läßt sich in enger Anlehnung an die in der Praxis üblichen Verfahren etwa durch folgende Behandlung erreichen:

---

[1]) Die Arbeit ist auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Guertler im Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin entstanden. Die Ergebnisse sind ausführlich in der Doktorarbeit von F. Saeftel niedergelegt worden. Für die Anregung und dauernde Unterstützung im Verlaufe der Versuche und bei der Ausarbeitung der Ergebnisse sei Herrn Prof. Guertler auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[2]) Original: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 155, 258, 294. 1925.

[3]) Ag wurde von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, und von der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft in höchster Handelsreinheit bezogen. Elektrolytisches Mg lieferte die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Al (99,5%) die Lautawerke, Sb und aluminothermisch hergestelltes Mn (96,5%, C-frei) Th. Goldschmidt, Essen; die übrigen Metalle stammten in höchster Reinheit von Kahlbaum.

[4]) Die Härte ist mit einer hydraulischen Kugeldruckpresse nach Martens-Heyn bis 3000 kg von L. Schopper, Leipzig, bestimmt worden. Die Ausmessung der Kugeleindrücke erfolgte mit einem großen Meßmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien.

[5]) Die Zerreißversuche wurden an einer Maschine bis 1000 kg Höchstlast von A. J. Amsler & Co., Schaffhausen, ausgeführt.

[6]) Sachs, G.: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, S.. 228 Leipzig 1925.

Digitized by Google

1. Eine Kaltverformung[1]) von mindestens 50% durch Schmieden, Walzen, Ziehen u. dgl.;

2. nachfolgendes halbstündiges[2]) Ausglühen bei einer Temperatur erheblich oberhalb der Rekristallisationstemperatur, aber unterhalb der Temperatur der Grobkristallisation des betreffenden Stoffes;

3. unter Umständen eine Abkühlung, die so langsam vor sich geht, daß die Erreichung eines stabilen Zustandes gewährleistet ist.

Voraussetzung ist, daß vor dieser Behandlung das Gefügegleichgewicht hergestellt war, daß also der Stoff nach dem Gießen sehr langsam erkaltet oder zwecks „Homogenisierung" bei Temperaturen dicht unterhalb der Schmelztemperatur geglüht worden ist. Bei den hier untersuchten Legierungen wurde die Homogenisierung durch nachträgliches Glühen vorgenommen. Bei der Untersuchung des Einflusses der Glühtemperatur auf die Härte wurde allerdings von unhomogenisierten Legierungen ausgegangen. Vor beginnender Kornvergröberung waren jedoch die Proben, dem Schliffbild nach zu urteilen, vollkommen homogen, so daß die Endhärtewerte dem homogenen Material entsprechen[3]).

Punkt 3 (die langsame Abkühlung nach der Kaltverformung und dem Anlassen) ist nur für solche Legierungen notwendig, die Veränderungen im festen Zustand erleiden.

Eine Kaltverformung von mindestens 50% ist bei allen hier untersuchten Legierungen möglich gewesen. Sie ist bei den Proben für die Härteuntersuchung durch Schmieden vorgenommen worden. Die Proben für die Zugversuche wurden gewalzt, ausgeglüht und dann auf den gewünschten Durchmesser von 1,88 mm (teilweise mit Zwischenglühungen) gezogen.

Große Schwierigkeiten bietet die Festlegung der Glühtemperatur für einen bestimmten Stoff. Die Glühtemperatur muß eigentlich einerseits so hoch sein, daß praktisch die durch die vorangegangene Kaltverformung hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen (die Verfestigung) des Stoffes völlig beseitigt sind, anderseits so niedrig, daß die bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes nach vorangegangenen Verformungen einsetzende starke Kornvergröberung vermieden wird. Diese „Grobkristallisation" kann zu erheblichen Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften führen, die jedoch wegen großer Streuungen in den Versuchsergebnissen nicht sicherzustellen sind. In Abb. 1—3 ist der Beginn der Grobkristallisation dadurch angedeutet, daß vom letzten gut meßbaren (runden) Härteeindruck ab die Kurve gestrichelt gezeichnet ist.

Bei dem Mangel an Angaben, die eine Festlegung der zweckmäßigen Glühtemperatur für einen bisher nicht näher untersuchten Stoff gestatten, war es notwendig, bei einer größeren Zahl der untersuchten Legierungen die Veränderung der Härte des kalt verformten Materials in Abhängigkeit von der Glühtemperatur zu bestimmen. Einige dieser Ergebnisse scheinen allgemein für die Festlegung der Glühtemperatur von reinen Metallen und Mischkristallen von Bedeutung.

---

[1]) Die Kaltverformung wird gemessen durch die Höhenabnahme beim Drücken, Walzen usw. oder durch die Querschnittverminderung beim Ziehen und Zugversuch.

[2]) Allzu lange Glühdauer scheint nach bisherigen Untersuchungen nicht notwendig, da geringe Temperaturerhöhungen den gleichen Einfluß wie starke Verlängerung der Glühdauer zu haben scheinen (Ludwik, P.: Int. Z. Mettallogr. Bd. 8, S. 53—67. 1916). Die Einhaltung einer bestimmten Glühtemperatur muß natürlich gewährleistet sein.

[3]) Nur bei der höchstlegierten Ag-Sb-Legierung (8% Sb) scheint die Homogenisierung, sowohl nach der auffallend hohen Härte als auch nach der Form der Zerreiß-(s-q)-Kurve zu urteilen, nicht vollständig gewesen zu sein (vgl. Abschnitt IV).

Digitized by Google

Unter den Kurven, die die Abhängigkeit der Härte $H_{5,66,6/180}$[1]) von der Glühtemperatur (Glühdauer 30 Min.) veranschaulichen, lassen sich bei den untersuchten Legierungsreihen zwei Typen als Grenzfälle unterscheiden. Bei dem ersten Typus, der durch die Ag-Cd-Legierungen in Abbildung 1 veranschaulicht wird, fällt die Härte bei allen Legierungen wie beim reinen Stoff von einer bestimmten Temperatur ab, schroff ab, nachdem sie zunächst bei den niedrigen Glühtemperaturen nahezu unveränderlich geblieben ist. Bei höheren Temperaturen treten dann keine wesentlichen Härteänderungen mehr ein, so daß also verhältnismäßig niedrige Glühtemperaturen zur Herstellung eines praktisch unveränderlichen Zustandes genügen. Einen solchen Härteverlauf werden wir wohl allen reinen Stoffen zusprechen dürfen. Außer den Ag - Cd - Legierungen zeigten von den untersuchten Reihen nur noch die Ag-Mg-Legierungen diese Form der Härte-Glühtemperatur-Kurve.

[1]) D. h. der Brinell-Härte bei einem Kugeldurchmesser von 5 mm, einer Belastung von 66,6 kg und einer Belastungsdauer von 180 sk. In einigen Fällen wurde die Härte $H_{3\ 50\ 180}$ bestimmt, die nur unwesentlich größer sein dürfte als der Wert $H_{5\ 66.6\ 180}$.

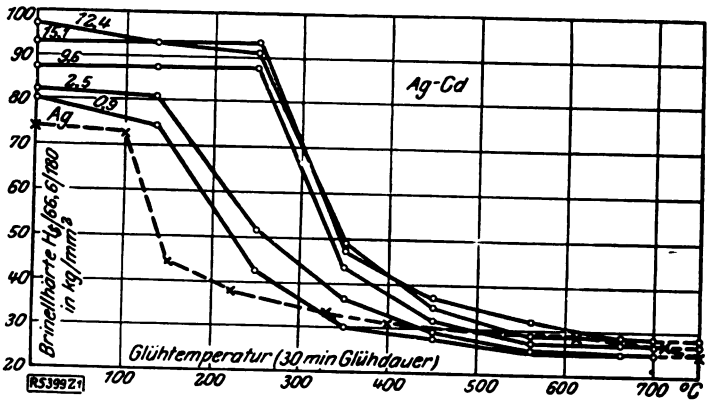


Abb. 1. Abhängigkeit der Härte der Ag-Cd-Legierungen von der Glühtemperatur. (Die beigeschriebenen Zahlen geben den Cd-Gehalt in Gewichthunderttellen an).

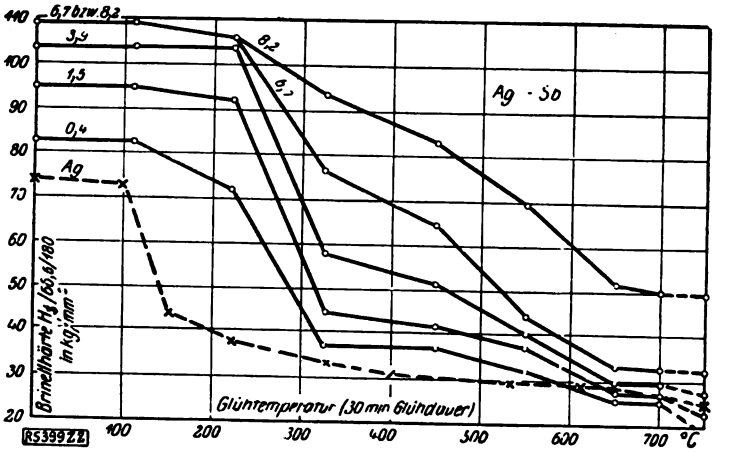


Abb. 2. Abhängigkeit der Härte der Ag-Sb-Legierungen von der Glühtemperatur. (Die beigeschriebenen Zahlen geben den Sb-Gehalt in Gewichthunderttellen an.)

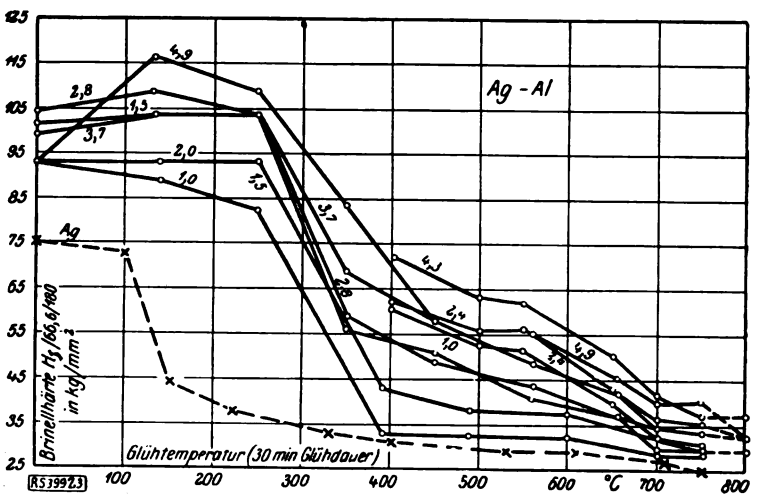


Abb. 3. Abhängigkeit der Härte der Ag-Al-Legierungen von der Glühtemperatur. (Die beigeschriebenen Zahlen geben den Al-Gehalt in Gewichthunderttellen an.)

Digitized by Google

Bei dem durch die Härte der Silber-Antimon-Legierungen in Abb. 2 veranschaulichten zweiten Typus des Härteverlaufes von Legierungsreihen in Abhängigkeit von der Glühtemperatur verändert sich das Aussehen der Kurven mit zunehmendem Gehalt des Zusatzes dahingehend, daß sich der Zweig starken Härteabfalls immer schwächer krümmt. Bei den nahezu gesättigten Mischkristallen besteht dann die Kurve aus drei fast geradlinigen Zweigen: dem ersten wagerechten Stück annähernd unveränderlicher Härte bei niedrigen Temperaturen, dem Zweig starken Härteabfalls und bei den höchsten Temperaturen wieder einem wagerechten Zweig, welcher der Härte des praktisch völlig ausgeglühten Materials entspricht. In vielen Fällen ist jedoch dieser letzte Teil der Kurven nur andeutungsweise oder gar nicht zu erkennen, da mit dem Beginn der Grobkristallisation häufig noch eine weitere Härteerniedrigung verbunden ist. Infolgedessen fällt die Härte bei solchen Legierungen im Bereich wirksamer Glühtemperaturen ständig ab. Aus den Kurven geht nicht hervor, ob bei den höchsten angewendeten Glühtemperaturen der Grundzustand schon praktisch erreicht ist. Wieweit hier die während des Glühvorganges vor sich gehende Homogenisierung der Legierungen mitspielt, ist nicht geklärt. Einen solchen Härteverlauf nach Typus 2 wiesen die Mischkristalle der Systeme Ag-Al, Ag-Sb, Ag-Sn und Ag-Mn[1]) auf, während die noch untersuchte Ag-Zn-Reihe eine Form zeigt, die zwischen den beiden Typen liegt.

Bei den Legierungen, deren Härte in Abhängigkeit von der Glühtemperatur dem Typus 2 folgt, ist die Herstellung eines Grundzustandes, also die völlige Beseitigung der zusätzlichen Härtung durch Kaltverformung, in Frage gestellt. Man wird praktisch den Vergleich schließen, die Ausglühung des Stoffes dicht unterhalb der Temperatur der Grobkristallisation vorzunehmen. Die Ergebnisse der Härteuntersuchungen (vgl. Abschnitt IV) zeigen, daß durch eine solche Festlegung ein glatter Verlauf der Härtekurven erzwungen werden konnte. Dagegen hätte in einigen Fällen, wie z. B. aus Abb. 3 für die Ag-Al-Legierungen hervorgeht, jede andere Glühtemperatur einen erheblich unregelmäßigeren Zusammenhang zwischen Härte und Zusammensetzung ergeben, was zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß die Vorgeschichte des Materials nicht überall gleichgehalten werden konnte.

Bei dem durch Abb. 1 wiedergegebenen Typus der Härte-Glühtemperatur-Kurve läßt sich dagegen auf folgende Weise ein „Glühbereich" zur Herbeiführung eines Grundzustandes festlegen. Während die Lage des wagerechten Stückes unveränderlicher Härte nur von der Ausgangshärte des (kalt verformten) Materials abhängt[2]), scheint die Lage des Kurvenzweiges starken Härteabfalls von der Ausgangshärte des Stoffes nur in geringem Maße beeinflußt zu sein. So zeigen z. B. die durch Abb. 5 wiedergegebenen Versuche von W. Müller[3]) an Kupfer und Kupferlegierungen, daß die Festigkeit ursprünglich verschieden stark gezogenen Materials im Bereich wirksamer Glühtemperaturen in verhältnismäßig engen Grenzen bleibt. In Abb. 1 läßt sich der Verlauf dieser Zweige durch e-Funktionen von der Form:

$$H = H_0 + H_1 \cdot e^{\,bT}$$

[1]) Herr Prof. Hanemann macht darauf aufmerksam, daß gerade bei diesen Legierungen das Schmelzintervall besonders groß ist und daher die Homogenisierung am schwersten vor sich geht. Falls die Abweichung der Härte dieser Legierungen vom ersten Typus lediglich auf unvollkommener Homogenisierung beruht, würde den weiter unten folgenden Ausführungen eine allgemeine Bedeutung zukommen.

[2]) Starke Abweichungen vom wagerechten Verlauf in Richtung einer Härtezunahme bei steigender Glühtemperatur sind nach G. Masing (Z. Metallkunde Bd. 16, S. 257—260, 301—308. 1924) auf den Ausgleich von Reckspannungen nach ungleichmäßigen Verformungen zurückzuführen.

[3]) Forsch.-Arb. Ing. Heft 211. 1918; vgl. auch die Kurven in der Arbeit von F. Körber, u. J. H. Wieland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 3, 1. S. 57—87. 1921; vgl. Z. Metallkunde Bd. 14. S. 207 bis 211. 1922.

Digitized by Google

gut wiedergeben, worin H die Härte, T die Glühtemperatur, H_0 der Härtewert für den Grundzustand, H_1 und b zwei weitere, dem Stoff eigentümliche Konstanten sind. Erfahrungsgemäß ist nun die Härte nach starken Kaltverformungen 3—4 mal so hoch wie im Grundzustande. Derjenige Punkt, in welchem nach Abb. 4 eine Wagerechte im Abstande $3H_0$ von der Abszissenachse in die Kurve starken Härteabfalls, die wir uns unendlich fortgesetzt denken können, einmündet, gibt daher einen Anhalt für den Erweichungsbeginn stark kalt verformter Proben. Entsprechend kann für den Wert $2H_0$ der Erweichungsbeginn schwächer kalt verformter Proben festgelegt werden. Die zu den Werten $2H_0$ und $3H_0$ entsprechend den Gleichungen:

$$2H_0 = H_0 + H_1 \cdot e^{-bT_{1/2}},$$

und:

$$3H_0 = H_0 + H_1 \cdot e^{-bT_0}$$

zugehörigen Temperaturwerte $T_{1/2}$ und T_0 bestimmen also den Erweichungsbeginn schwach und stark kalt verformter Proben; der Wert $T_{1/2}$ gibt gleichzeitig die Temperatur an, bei der die Härte stark kalt verformten Materials auf den doppelten Wert der Endhärte H_0 herabgesunken ist. Für sehr schwach kalt verformte Proben liegt der Erweichungsbeginn erfahrungsgemäß bei sehr hohen Temperaturen, welcher Tatsache Abb. 4 ebenfalls gerecht wird. Wir berücksichtigen dies dadurch, daß wir die untere Grenze eines Glühbereiches erst bei Temperaturen 400° C[1]) oberhalb T_0 festlegen. Wir werden annehmen können, daß bei den in der Praxis in Frage kommenden Kaltverformungen der Temperaturbereich zwischen T_0 und $T_{1/2}$ annähernd den Bereich beginnender Rekristallisation umfaßt.

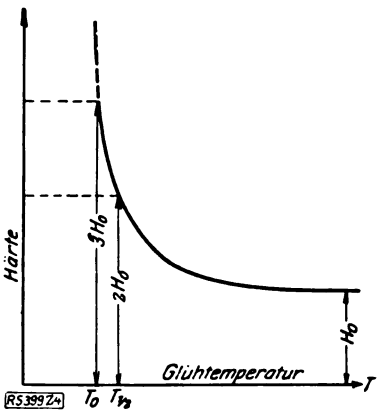


Abb. 4. Schematische Wiedergabe der Abhängigkeit der Härte kalt verformter Metalle von der Glühtemperatur.

Die zeichnerisch ermittelten Werte T_0, $T_{1/2}$ sowie die untere Grenze des Glühbereichs der Ag-Cd-Legierungen sind in Abb. 6 eingetragen. Nach oben wird der Glühbereich durch die Temperatur beginnender Grobkristallisation begrenzt, die, wie aus Abb. 1 hervorgeht, bei den Cd-haltigen Legierungen durchweg etwas früher als bei reinem Silber beginnt.

Bei den Legierungen der Systeme Ag-Cd, Ag-Zn und Ag-Sb begann die Grobkristallisation etwa 50—100° früher als bei Silber. Bei den Ag-Mg-Legierungen waren schon die bei

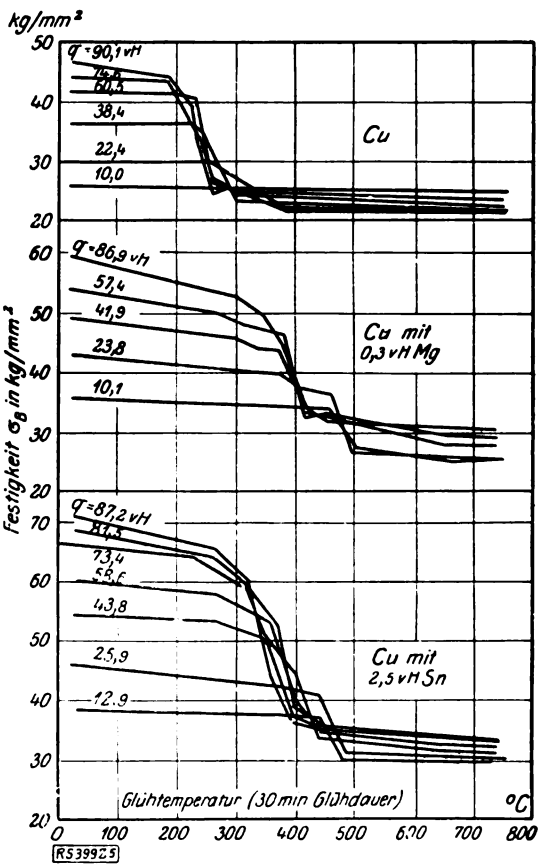


Abb. 5. Festigkeit verschieden stark gezogener Drähte in Abhängigkeit von der Glühtemperatur. (Nach Müller.)

[1]) Allgemein einen Bruchteil der absoluten Schmelztemperatur des Stoffes, also etwa den dritten, gegebenenfalls den vierten Teil.

Digitized by Google

600° C ausgeglühten Proben grobkörnig, bei den Ag-Mn-Legierungen blieben dagegen die Härteeindrücke bis 900° C rund. Al- und Zn-Zusätze zu Silber verschieben den Beginn der Kornvergröberung nicht merklich.

Wie die Temperatur der Grobkristallisation von den übrigen Versuchsbedingungen abhängt, ist noch unbekannt. Bei den Versuchen dieser Arbeit zeigte sich die unter Zugrundelegung der Härteprüfung an geschmiedeten Stücken festgelegte Glühtemperatur für die Ausglühung der zu den Zugversuchen benutzten Drähte verschiedentlich als zu hoch. Die Drähte erwiesen sich dann als grobkörnig, und die Messungen an ihnen waren unsicher.

Der Beginn mechanischer Erweichung wird entsprechend Abb. 6 durch Cd-Zusatz zu Silber zu höheren Temperaturen hinausgeschoben, und zwar besonders stark bei den kleinsten Zusätzen. Auch die übrigen Stoffe hatten, soweit die Untersuchung sichere Schlüsse zuläßt, in ähnlicher Weise wie Kadmium eine Erhöhung des Erweichungsbeginns von Silber zur Folge. Demnach scheinen kleine Zusätze, die in fester Lösung aufgenommen werden, stets den Beginn der Rekristallisation und mechanischen Erweichung zu verzögern.

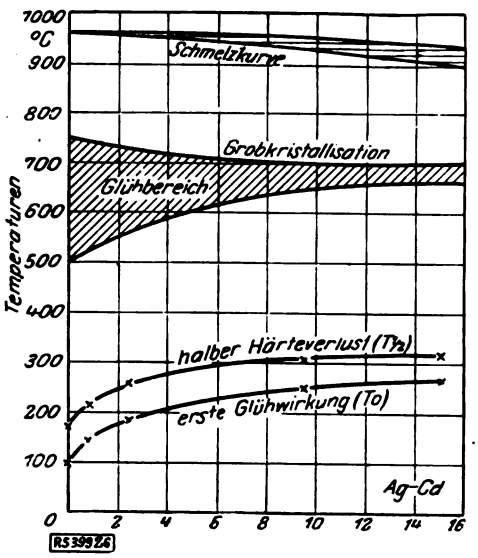


Abb. 6. Mechanische Erweichung und Rekristallisation kalt verformter Ag-Cd-Legierungen.

Abb. 6 zeigt weiter, daß der in der dargelegten Weise definierte Glühbereich mit wachsendem Cd-Gehalt sich einengt. Bei Mg-Zusatz zu Silber findet sogar eine so starke Verringerung des Glühbereiches statt, daß bei den Mg-reichsten Legierungen kein solcher Glühbereich mehr vorhanden wäre. Ähnlich wie bei den Legierungen vom Typus 2 wäre man hier also auch zu dem Vergleich gezwungen, das Ausglühen der Zerreißproben dicht unterhalb der Temperatur der Grobkristallisationen vorzunehmen.

II. Die Kennzeichnung mechanischer Eigenschaften durch den Zerreißversuch.

Die Bedeutung der durch den Zerreißversuch in üblicher Weise ermittelten Größen für die Kennzeichnung der mechanischen Eigenschaften ist stark umstritten. P. Ludwik[1]) weist insbesondere immer wieder darauf hin, daß die Formänderungsfähigkeit eines Stoffes nicht durch die Dehnung, sondern nur durch die Querschnittverminderung meßbar ist. In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch unternommen worden, an der Hand eines einfachen Zerreißversuches unter verhältnismäßig geringem Arbeitsaufwand einen tieferen Einblick in die Eigenschaften der zu untersuchenden Stoffe zu gewinnen, als bisher möglich war.

Das Verhalten eines Stoffes beim Zugversuch ist vollkommen bestimmt durch die Kurve: Wahre Spannung (s)—Querschnittverminderung (q)[2]). Nur die Dehnung läßt sich, wie wir sehen werden, aus dieser Kurve nicht ohne weiteres ablesen. Die Untersuchungen Körbers[3])

[1]) Z. V. d. I. Bd. 68, S. 212—214. 1924.

[2]) Moellendorff, W. v. u. J. Czochralski: Z. V. d. I. 1. Bd. 57, S. 931—935. 1913. Als „wahre" Spannung ist die auf den jeweils vorhandenen kleinsten Querschnitt $f = f_0(1 - q)$ (f_0 = Anfangsquerschnitt) bezogene Spannung definiert.

[3]) Körber, F.: Mitt. Eisenforsch. Bd. 3, 2, S. 1—15. 1922; vgl. Stahleisen Bd. 42, S. 365—370. 1922. — Körber, F: u. W. Rohland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 5, S. 55—68. 1924; vgl. Stahleisen Bd. 44, S. 290. 1924.

Digitized by Google

geben einen Anhalt dafür, wie die Kurve: Wahre Spannung—Querschnittverminderung (s—q) mit Hilfe eines gewöhnlichen Zerreißversuches angenähert ermittelt werden kann, und wie aus ihr alle für den Stoff wichtigen Größen bestimmt werden können. Zu diesem Zwecke sind folgende Größen an ausgeglühten Drähten von 1,88 mm Durchmesser gemessen worden:

1. Die Spannung σ_2 bei einer kleinen Formänderung ($q = 2—3\%$)[1]) an Stelle der Streckgrenze, für welche die Formänderung (Dehnung δ) zu klein ist ($\delta = 0{,}2—0{,}5\%$), um bei diesen Versuchen noch mit Sicherheit ermittelt werden zu können.

2. Die Festigkeit σ_B, d. h. die getragene Höchstlast, bezogen auf den Anfangsquerschnitt f_0 des Stabes.

3. Die Bruchdehnung $\delta_{[12,5]}$ bezogen auf 20 mm = 12,5 • $\sqrt{\text{Querschnitt}}$ sowie die Verlängerungen von je 5 mm Drahtlänge.

4. Die „gleichmäßige" Querschnittverminderung q_g in einigem Abstande von der Bruchstelle mit Hilfe eines Meßmikroskopes von C. Reichert, Wien. Dieser Wert war bei den zu hoch geglühten Stäben ziemlich unsicher und wurde durch das unter 4a beschriebene Verfahren nachgeprüft.

5. Die Bruch-Querschnittverminderung ψ, die bei den kleinen Querschnitten der Drähte häufig schwer zu messen war.

Aus diesen Messungen sind ferner folgende Werte ermittelt worden:

4a. Die „gleichmäßige Dehnung" δ_g, die sich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm als Abszisse des Höchstlastpunktes darstellt[2]), nach folgendem Verfahren: Die Verlängerung eines Stabes, der örtlich einschnürt, ist eine Funktion der Meßlänge, weil sich die Teile eines Stabes um so stärker dehnen, je näher sie an der Einschnürstelle liegen. Von einiger Entfernung von der Einschnürung ab bleibt die Dehnung praktisch konstant und heißt deshalb „gleichmäßige Dehnung". Man legt daher den Anfangspunkt der Messung der Bruchstelle möglichst nahe, faßt gleich viel Teile nach beiden Seiten der Bruchstelle zusammen und trägt die Verlängerung als Funktion der Meßlänge auf. So ergibt sich stets eine Kurve nach Abb. 7, die zuerst gekrümmt ist und — falls wirklich von einer gleichmäßigen Dehnung gesprochen werden kann — in eine

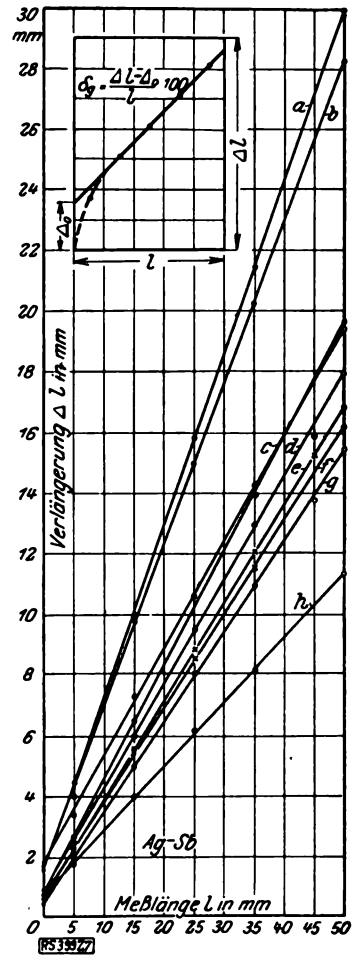


Abb. 7. Bestimmung der gleichmäßigen Dehnung δ_g der Ag-Sb-Legierungen an Hand der Verlängerungen Δl für verschiedene Meßlängen l. (Der Verlängerungsmaßstab [Ordinate] ist für einige Legierungen halb so groß als angegeben gewählt worden.)

	Δl	Δ_e	δ_g	% Sb
a	29,8	1,6	56,4	1,5
b	28,3	1,7	53,2	
c	19,7	0,8	37,8	0,4
	19,5	1,8	35,4	
d	36	1,8	68,4	6,7
e	33,8	1,3	65	3,9
f	32,5	1,5	62	
g	31,0	0,9	60,2	6,7
h	11,4	0,7	21,4	8,0

[1]) Der Betrag dieser Formänderung ist wegen der Unsicherheit der Querschnittsmessung, die mit Hilfe einer Mikrometerschraube bei laufender Maschine ausgeführt wurde, ebenfalls unsicher. Aus dem Verlauf der Kurven und aus dem Umstand, daß in einem Falle die Höchstlast bei einer Querschnittverminderung von $q = 3{,}5\%$ erreicht wurde, geht hervor, daß die zu dem Wert σ_2 zugehörige Querschnittverminderung zwischen 2 und 3% liegen muß.

[2]) Nach Untersuchungen von G. Sachs (Ber. Werkstoffaussch. V. D. E. Nr. 58. 1925) ist praktisch bei hochschmelzenden Stoffen die Querschnittverminderung im Augenblick der Höchstlasterreichung gleich der gleichmäßigen Querschnittverminderung.

Digitized by Google

Gerade übergeht. Wie die Versuche zeigen, war dies bei den untersuchten Legierungen ausnahmslos der Fall. Verlängert man diese Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse und zieht die auf dieser abgeschnittene Ordinate Δ_0 von irgendeiner Verlängerung Δl bei größerer Meßlänge ab, so erhält man die gleichmäßige Verlängerung Δ_g und nach Division durch die Meßlänge l die gleichmäßige Dehnung $\delta_g = \frac{\Delta_g}{l} = \frac{\Delta l - \Delta_0}{l}$, die unabhängig von der Meßlänge l ist. Hieraus ergibt sich unter der Annahme der Volumenkonstanz, die bei plastischen Formänderungen innerhalb der Grenze der Versuchsgenauigkeit gewährleistet ist[1]), die gleichmäßige Querschnittverminderung: $q_g = \frac{\delta_g}{1 + \delta_g}$, und entsprechend aus der nach 4 mikroskopisch bestimmten gleichmäßigen Querschnittverminderung: $\delta_g = \frac{q_g}{1 - q_g}$. Den weiter unten wiedergegebenen Abbildungen wurde der Mittelwert q_g aus den nach beiden Verfahren bestimmten Werten zugrunde gelegt. Der Wert Δ_0 gibt den Beitrag der Einschnürung an der Verlängerung des Stabes.

6. Aus der Festigkeit σ_B berechnet man mit Hilfe der gleichmäßigen Querschnittverminderung die auf den wirklich vorhandenen Querschnitt im Augenblicke der Erreichung der Höchstlast P bezogene „wahre Höchstlastspannung" s_h als:

$$P = \sigma_B \cdot f_0 = s_h \cdot f_g = s_h \cdot f_0(1 - q_g),$$

$$s_h = \frac{\sigma_B}{1 - q_g} = \sigma_B(1 + \delta_g).$$

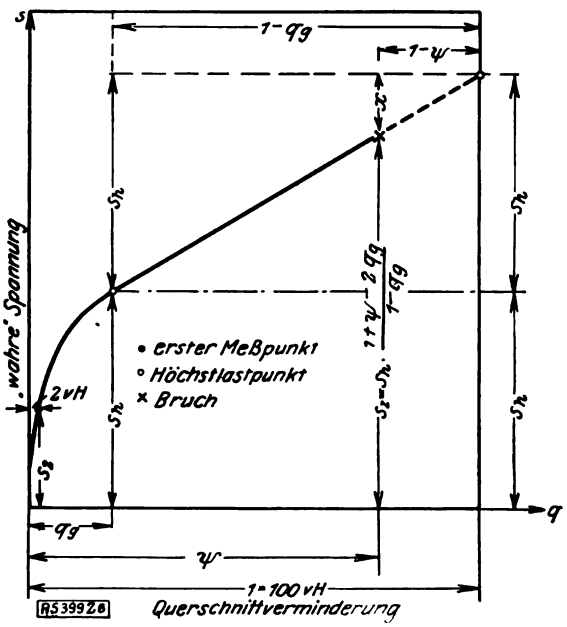


Abb. 8. Konstruktion der s-q-Kurve und rechnerische Bestimmung der wahren Zerreißspannung s_z.

7. Aus den Spannungswerten $s_2 \sim \sigma_2$, s_h und den dazugehörigen Querschnittverminderungswerten 2% und q_g sowie aus ψ läßt sich nun der Verlauf der Kurve: Wahre Spannung—Querschnittverminderung (s—q) entsprechend Abb. 8 angenähert festlegen. Nach den Untersuchungen von v. Moellendorff und Czochralski sowie von Körber verläuft die s—q-Kurve beim Zugversuch oberhalb der wahren Höchstlastspannung s_h annähernd geradlinig, und zwar so, daß ihre Verlängerung bis zu der einer Querschnittverminderung $q = 100\%$ (Querschnitt = 0) entsprechenden Senkrechten auf dieser den doppelten Wert der wahren Höchstlastspannung s_h abschneidet. Auf diese Weise läßt sich also dieser Teil der s—q-Kurve ohne weiteres zeichnen; und durch zwanglose Verlängerung bis zum ersten Meßpunkt $s = s_2$, $q = 2\%$ erhält man angenähert den Verlauf der ganzen s—q-Kurve. Dies ist für die untersuchten Legierungsreihen in Abschnitt IV durchgeführt worden. Vernachlässigt man die häufig beobachtete Aufbiegung der Kurven kurz vor dem Bruch[2]), so läßt sich mit Hilfe der Bruchquerschnittverminde-

[1]) Sachs, G.: a. a. O. S. 176.

[2]) Bei Körber sind die tatsächlichen wahren Zerreißspannungen um 0—10% größer als die auf diese Weise bestimmten.

Digitized by Google

rung der Bruchpunkt festlegen. Die Spannung im Augenblicke des Bruches s_z ergibt sich dann rechnerisch nach Abb. 8 zu:

$$s_z = 2\,s_h - x\,,$$

$$s_z = 2\,s_h - s_h \frac{1-\psi}{1-q_g}\,,$$

$$s_z = s_h \frac{1+\psi-2\,q_g}{1-q_g}\,.$$

Zum Vergleich mit den Ergebnissen des Zugversuches wurden einige bei Vorversuchen bestimmte Torsionszahlen mit herangezogen, soweit deren gleichmäßiger Verlauf eine gewisse Zuverlässigkeit gewährleistete.

Das Verhalten eines Stoffes gegenüber Kräften, die eine bleibende Formänderung hervorrufen, kann nun allgemein durch folgende „Grundeigenschaften" gekennzeichnet werden[1]):

1. Jeder Stoff setzt einer bleibenden Verformung einen gewissen Widerstand entgegen, den Verformungswiderstand. Dieser beruht auf der Fähigkeit eines Stoffes, Gleitungen innerhalb der einzelnen Kristallite oder auch ausnahmsweise (bei Metallen) der Kristallite übereinander einzugehen. Dieser Verformungswiderstand nimmt mit einer Steigerung der Verformung stetig zu, solange die Temperatur, welcher das Material unterworfen ist, eine mechanische Erweichung noch nicht bewirken kann, was hier ja auch zutrifft.

2. Den Grad der Zunahme des Verformungswiderstandes mit steigender Verformung gibt die Verfestigungsfähigkeit an.

3. Werden die verformenden Kräfte schließlich so groß, daß an irgendeiner Stelle der durch die Kohäsion bedingte Zusammenhang der Kristallite aufgehoben wird, so ist die Grenze des Trennungswiderstandes erreicht.

4. Die Formänderungsfähigkeit solcher Stoffe ist also begrenzt.

Diese Grundeigenschaften lassen sich nun nach unseren Versuchen durch folgende Größen messen:

1. Der Verformungswiderstand

a) durch die Härte als Mittelwert über einen größeren Verformungsbereich,

b) durch die Spannung σ_2 bei kleinen Verformungen, und bei einschnürenden Stoffen durch

c) die Festigkeit σ_B und

d) die wahre Höchstlastspannung s_h, beide nach verhältnismäßig großen Verformungen.

2. Die Verfestigungsfähigkeit

a) durch die gleichmäßige Dehnung δ_g bzw. die gleichmäßige Querschnittverminderung q_g,

b) durch die Gesamtdehnung $\delta_{[12,5]}$, die durchweg nur einige Einheiten größer als die gleichmäßige Dehnung ist.

3. Der Trennungswiderstand durch die wahre Zerreißspannung s_z, welche die tatsächliche Höchstlastung wiedergibt, die ein Material beim Zugversuch zu tragen vermag.

4. Die Formänderungsfähigkeit durch

a) die Bruchquerschnittverminderung ψ beim Zugversuch und

b) gegebenenfalls durch die Torsionszahl T beim Torsionsversuch.

Wenn eine solche Zergliederung bzw. Zusammenfassung der Stoffeigenschaften berechtigt sein soll, so werden wir verlangen, daß unter Berücksichtigung der abweichenden Umstände der Verlauf aller unter einer Gruppe zusammengefaßten Größen bei jeder Legierungsreihe gleichartig ist. Dagegen ist zu erwarten, daß die Größen, die verschiedene Grundeigenschaften

[1]) G. Sachs a. a. O., S. 34.

Digitized by Google

messen, in kennzeichnender Weise abweichend voneinander verlaufen. Wieweit diese Forderungen erfüllt sind, wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit nachgeprüft werden.

III. Mechanische Eigenschaften von reinem Silber.

Die Brinellhärte von reinem Silber wird von zahlreichen Forschern mit $H_B = 24—30$ kg/qmm mitgeteilt[1]), von Z. Jeffries[2]) mit 19,4—23,5 kg/qmm, von C. A. Edwards[3]) mit 37 kg/qmm und von K. Ito[4]) mit 35,7 kg/qmm. Die Unterschiede 24—30 nehmen nicht weiter wunder, da einerseits nach A. Kürth[5]) die Größe der Belastung, anderseits nach unseren Untersuchungen die gewählte Glühtemperatur von erheblichem Einfluß ist. Die Werte 37 und 35,7 erscheinen

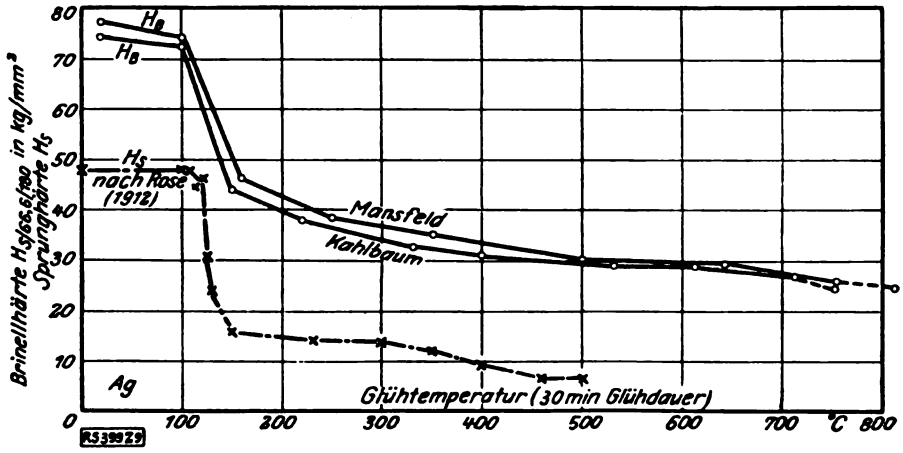


Abb. 9. Abhängigkeit der Härte kalt verformten Silbers von der Glühtemperatur.

jedoch reichlich hoch. Die Ritzhärte geben N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny[6]) mit 50,8 an; T. K. Rose[7]) ermittelt als Sprunghärte nach halbstündigem Glühen bei 460—500 ° C den Wert 7.

Letzterer Forscher hat auch die Abhängigkeit der Sprunghärte von der Glühtemperatur untersucht. Der Verlauf seiner Kurve entspricht, wie Abb. 9 zeigt, im wesentlichen dem von uns an zwei Silbersorten festgestellten Verlauf der Brinellhärte bei Glühungen (Glühdauer 30 Min.) an der Luft. Auffällig ist in allen drei Kurven ein schwacher Knick bei höheren Glühtemperaturen, d. h. ein nicht unerheblicher Härteabfall bei Temperaturen, bei denen eine nennenswerte Härteänderung nach den Ausführungen des Abschn. I. dieser Untersuchung eigentlich nicht mehr stattfinden sollte. Es liegt nahe, diesen Härteabfall auf die Abgabe von Gasen zurückzuführen, zu deren Aufnahme Silber in hohem Maße neigt[8]).

---

[1]) Kurnakow, N. S., N. Puschin u. N. Senkowsky: Z. anorg. Chem. Bd. 68, S. 123—140. 1910; Smirnow, 5W. S., u. N. S. Kurnakow: Z. anorg. Chem. Bd. 72, S. 31—54. 1911; Hanriot: Comptes Rendus (II) Bd. 15, S. 1502—1504. 1912. Hanriot u. Lahure: Comptes Rendus (I) Bd. 158, S. 404—406. 1914; Kurnakow, N. S., u. A. N. Achnasarow: Z. anorg. Chem. Bd. 125, S. 185—206. 1922; Coe, H. J.: J. Inst. Metals (II) Bd. 30, S. 309—327. 1923; Iron Age Bd. 113, S. 996. 1924.

[2]) J. Inst. Metals (II) Bd. 10, S. 150—174. 1913.

[3]) Science Rep. Tohoku Imp. Un. Bd. 12, S. 137—148. 1923.

[4]) J. Inst. Metals (II) Bd. 20, S. 61—102. 1918.

[5]) Forsch.-Arb. V. d. I. H. 65—66, S. 63—104. 1909; Z. V. d. I. Bd. 52, S. 1560—1566, 1608—1611. 1908.

[6]) Z. anorg. Chem. Bd. 60, S. 1—37. 1908.

[7]) J. Inst. Metals (II) Bd. 10, S. 150—174. 1913; vgl. Int. Z. Metallogr. Bd. 5, S. 228—230. 1914.

[8]) Kahlbaum, G. W. A., u. E. Sturm: Z. anorg. Chem. Bd. 46, S. 217—310. 1905.

Digitized by Google

Der Eintritt der Grobkristallisation erfolgt hier, wie die gestrichelte Fortsetzung der Härtekurven in Abb. 9 zeigt, oberhalb 710 bzw. 750°. F. Credner[1]) beobachtete Kornvergröberung bei 650—700°.

Die Kurve für Mansfelder Silber liegt durchweg etwas oberhalb der Kurve für Kahlbaum-Silber; ersteres war also vermutlich unreiner als letzteres und wurde aus diesem Grunde nicht in angeliefertem Zustande für Legierungszwecke verwendet, sondern vorher durch Auflösen in HNO_3 und Wiederausfällung gereinigt.

Weit stärker als hinsichtlich der Härtewerte weichen die Angaben verschiedener Forscher über die Festigkeit σ_B und Bruchdehnung δ_x von Silber beim Zerreißversuch voneinander ab. G. Wertheim[2]) gibt für geglühtes Material als Festigkeit $\sigma_B = 16$ kg/qmm, Hanriot[3]) $\sigma_B = 8{,}5$ kg/qmm bei $\delta_x = 18{,}8\%$, Hanriot und Lahure[4]) $\sigma_B = 7{,}6$ kg/qmm bei $\delta_x = 30{,}3\%$. Aus einer Untersuchung von D. H. Ingall[5]) über den Einfluß der Versuchstemperatur auf die Festigkeitseigenschaften von Silber ergibt sich aus einer zeichnerischen Darstellung für die Festigkeit $\sigma_B = 18{,}5$ kg/qmm, für die gleichmäßige Dehnung $\delta_g = 34\%$ und für die Querschnittverminderung $\psi = 88\%$ bei $\sim 40°$ C. Aus dem Wert von W. Geibel[6]) von $\sigma_B = 39{,}5$ kg/qmm für Drähte, die um 41% Querschnittsverminderung gezogen waren, ergibt sich für die Festigkeit in ausgeglühtem Zustande schätzungsweise 23 kg/qmm. Für die wahre Zerreißspannung teilt P. Ludwik[7]) den Wert $s_z = 50—55$ kg/qmm mit. Die im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung durchgeführten zahlreichen Zerreißversuche ergaben für die Festigkeit $\sigma_B = 11{,}5$ bis 13 kg/qmm, für die Dehnung $\delta_{[12,5]} = 44—52{,}5\%$. Als Mittelwerte von 15 Versuchen ergaben sich $\sigma_B = 12{,}5$ kg/qmm und $\delta_{[12,5]} = 48{,}5\%$. Die zuletzt im Vakuum bei 600° C ausgeglühten Drähte hatten folgende Eigenschaften (6 Versuche):

Festigkeit	$\sigma_B = 12{,}8$ kg/qmm
Dehnung	$\delta_{[12,5]} = 48\%$
Gleichmäßige Dehnung	$\delta_g = 42\%$
Gleichmäßige Querschnittverminderung	$q_g = 29{,}5\%$
Bruchquerschnittverminderung	$\psi = 91\%$
Wahre Höchstlastspannung	$s_h = 18$ kg/qmm
Wahre Zerreißspannung	$s_z = 34$ kg/qmm

Wie weit die Eigenschaften gezogenen und nachträglich geglühten Materials überhaupt eindeutig zu kennzeichnen sind, erscheint vorläufig unklar, da nach den Versuchen von W. Müller[8]) die durch das Ziehen hervorgerufene Festigkeitserhöhung bei Kupfer durch Glühen bei 750° C nicht völlig beseitigt werden kann. Die bleibende Festigkeitserhöhung beträgt bei Kupfer 15%. Die höchste von Müller angewendete Glühtemperatur von 750° C ist möglicherweise für Kupfer zur Herstellung eines Grundzustandes zu niedrig.

Für Festigkeitsunterschiede in der von Müller beobachteten Höhe könnte vielleicht auch die durch Glühen nicht völlig beseitigte Gleichrichtung der Materialteilchen kalt verformten

---

[1]) Z. phys. Chem. Bd. 82, S. 457—503. 1913.
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) Bd. 12, S. 385—454. 1844; S. 581—624; Ann. Phys. Erg. Bd. 2, S. 1—114. 1848.
[3]) Comptes Rendus (II) Bd. 155, S. 1502—1504. 1912.
[4]) Comptes Rendus (I) Bd. 158, S. 404—406. 1914.
[5]) J. Inst. Metals (II) Bd. 32, S. 41—71. 1924.
[6]) Z. anorg. Chem. Bd. 69, S. 38—46. 1910; Bd. 70, S. 240—254. 1911.
[7]) Z. phys. Chem. Bd. 88, S. 632—637. 1914.
[8]) Forsch.-Arb. V. d. I. 1918, Heft 211.

Digitized by Google

Materials verantwortlich gemacht werden[1]). Die Unterschiede in den Beobachtungen der verschiedenen Forscher über die Festigkeitseigenschaften von Silber beim Zugversuch sind jedoch erheblich größer als die Unterschiede bei verschieden stark gezogenen Kupferdrähten. Eine Erklärung für diese auffälligen Unterschiede steht noch aus, besonders da Silber in hoher Reinheit erhältlich ist.

Als Torsionszahl wurde bei luftgeglühten Drähten von 1,88 mm Durchmesser und 145 mm Länge $T = 62$ Umdrehungen gefunden[2]).

Stauchdiagramme von Silber werden schließlich noch von H. J. Coe[3]) wiedergegeben.

IV. Aufbau und mechanische Eigenschaften der untersuchten Legierungsreihen.

Silber-Magnesium.

Das Zustandschaubild des Systems Ag-Mg ist von S. F. Zemczuzny[4]) eingehend untersucht worden und in Abb. 10 in der von ihm aufgestellten Form wiedergegeben. Auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchungen wird ein eutektischer Punkt bei 756° C und 65,9 Atomhundertteilen Ag und im Zusammenhange damit ein heterogenes Gebiet bei 62,6 bis 71,85 Atomhundertteilen Ag — entsprechend den beiden Punkten B und A in Abb. 14 — zwischen zwei ausgedehnten Mischkristallgebieten festgestellt.

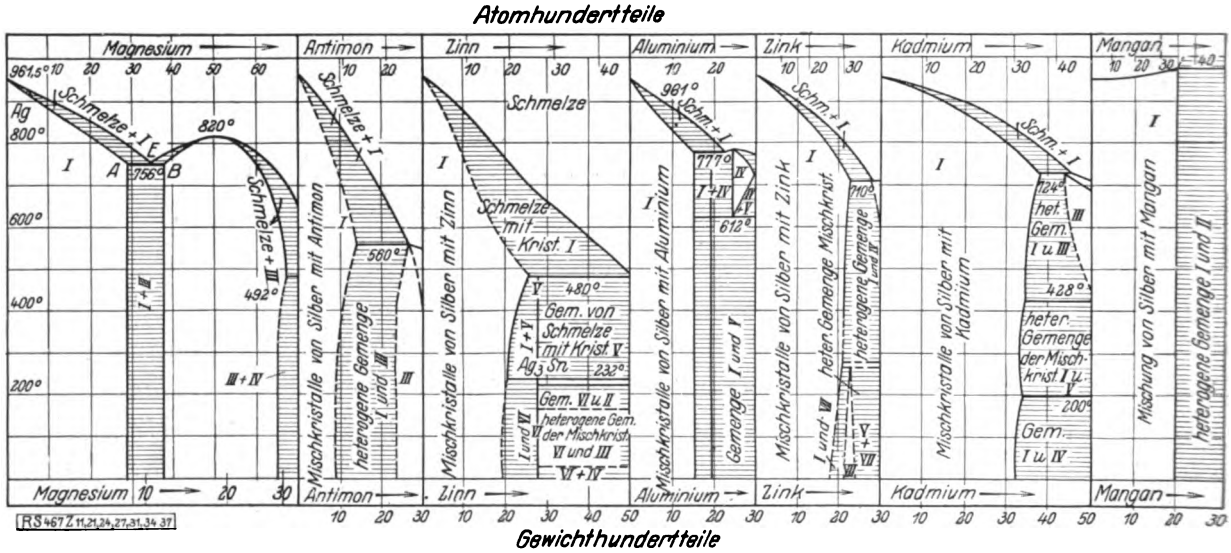


Abb. 10. Abb. 20. Abb. 23. Abb. 26. Abb. 30. Abb. 33. Abb. 36.

Zustandschaubilder der Systeme Ag-Mg, Ag-Sb, Ag-Sn, Ag-Al, Ag-Zn, Ag-Cd und Ag-Mn.

---

[1]) Ettisch, M., M. Polanyi u. K. Weißenberg: Z. phys. Chem. Bd. 99, S. 332. 1921; Schröder, K., u. G. Tammann: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 201—206. 1924; Glocker, R., u. E. Kaupp: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 377—379. 1924.

[2]) Dieser Wert erscheint im Vergleich zu einigen Torsionszahlen von Legierungen um etwa 10% zu niedrig. Da die Torsionsversuche an Material, das an der Luft geglüht war, ausgeführt wurden, kann hier wieder die Gasaufnahme von Bedeutung sein.

[3]) J. Inst. Metals (II) Bd. 30, S. 309—327. 1923; Iron Age Bd. 113, S. 996. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 240—243. 1924.

[4]) Z. anorg. Chem. Bd. 49, S. 400—414. 1906. Von älteren Untersuchungen verdient lediglich eine Arbeit von Parkinson (J. Am. chem. soc. Bd. 67, S. 117. 1867) erwähnt zu werden, die einige Angaben über Farbe, Sprödigkeit und Korrosionswiderstand enthält.

Digitized by Google

Aus unseren Versuchen ergibt sich jedoch kein Anhalt für das Bestehen eines solchen heterogenen Gebietes. Die zwischen *A* und *E* liegenden Legierungen zeigen zwar, wie aus Abb. 11 hervorgeht, im gegossenen Zustande die dem Zustandschaubilde von Zemczuzny entsprechende eutektische Struktur. Nach dreistündiger Glühung bei 745° C bei vorangegangener geringer Kaltschmiedung sind diese Legierungen jedoch, wie sich in Abb. 12 an einer Legierung mit 67,5 Atomhundertteilen Ag (99,2 Gewichthundertteilen) erkennen läßt, völlig homogen geworden und weisen die typische Struktur eines flächenzentriert kristallisierenden Metalls

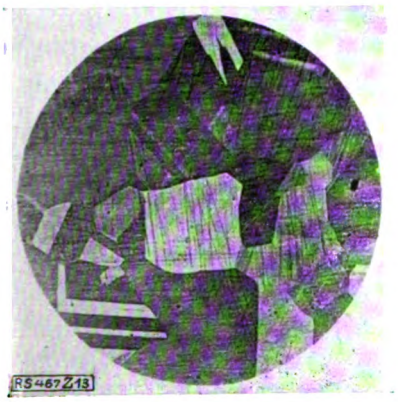


Abb. 12. Ag-Mg-Legierung mit 67,5 Atomhundertteilen Ag homogenisiert bei 745°, 3 st. Ätzmittel: Zyankali konz. Die Zwillingsbildung rührt von vorangegangener Kaltverformung her.

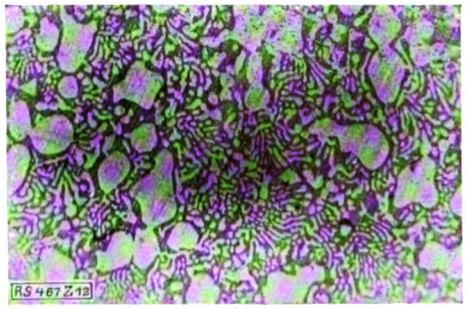


Abb. 11. Ag-Mg-Legierung mit 67,5 Atomhundertteilen Ag, gegossen.

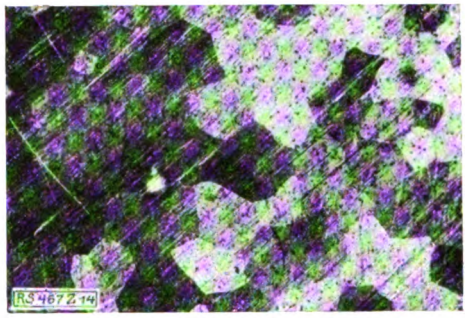


Abb. 13. Ag-Mg-Legierung mit 62,8 Atomhundertteilen Ag, homogenisiert bei 740°, 3 st. 33 mal vergr. (im Original 50 mal). Ätzmittel: Zyankali konz.

nach erfolgter Rekristallisation auf [Zwillingsbildung[1])]. Desgleichen zeigt eine zwischen *E* und *B* (Abb. 14) gelegene Mg-reichere Legierung mit 62,8 Atomhundertteilen Ag (88,2 Gewichthundertteilen) nach dem Gießen die Anwesenheit eines Eutektikums, wird jedoch durch dreistündiges Glühen bei 740° C, wie aus Abb. 13 hervorgeht, ebenfalls homogen. Das Fehlen der Zwillingsbildung erklärt sich hier dadurch, daß diese Legierung nur im gegossenen Zustande untersucht worden ist. Auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften geben keinen Anhalt für das Vorhandensein einer Eutektikalen. In Abb. 14 sind die von W. J. Smirnow und

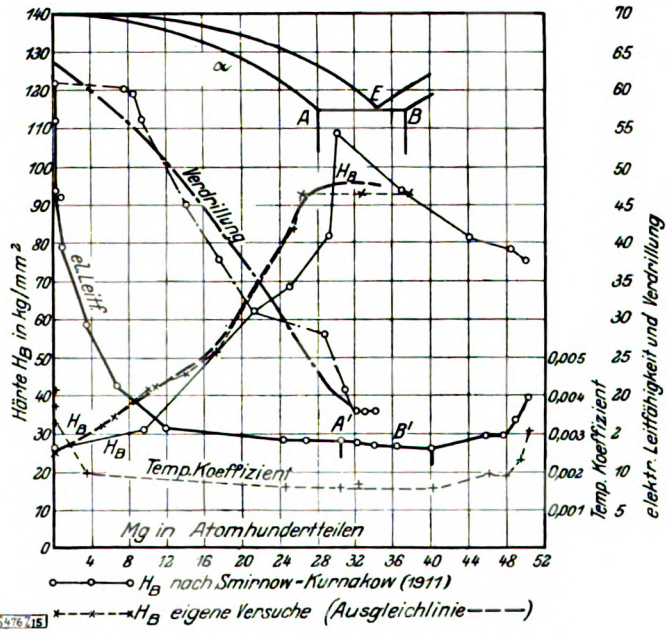


Abb. 14. Elektrische und mechanische Eigenschaften von Ag-Mg-Legierungen.

[1]) Schrader, A., u. E. Wieß: Z. Metallkunde Bd. 15, S. 284—285. 1923; Schottky, H., u. H. Jungbluth: Krupp. Monatsh. Bd. 4, S. 197—204. 1923.

Digitized by Google

N. S. Kurnakow[1]) aufgestellten Kurven der elektrischen Leitfähigkeit, ihres Temperaturkoeffizienten und die Härtewerte sowie die von uns gefundenen Härte- und Torsionszahlen in das Zustandschaubild eingezeichnet. Wie der Verlauf der Leitfähigkeit erkennen läßt, liegt kein zwingender Grund für die Annahme von Smirnow und Kurnakow vor, daß bei A' die Grenze für die silberreichen festen Lösungen liegt. Da die Leitfähigkeit im fraglichen Bereich von A' bis B' nur von 14 auf 13 Einheiten fällt, darf sie in Übereinstimmung mit der Kurve des Temperaturkoeffizienten wohl als stetig bis B' abfallend angesehen werden[2]).

Smirnow und Kurnakow haben weiterhin festgestellt, daß die Härtekurven in dem System Ag-Mg „im allgemeinen" einen der elektrischen Leitfähigkeit entgegengesetzten Verlauf haben; die einzige Ausnahme besteht in dem Konzentrationsbereiche der Eutektikalen. Da die Leitfähigkeit hier fast horizontal verläuft, müßte dementsprechend auch die Härtekurve einen ähnlichen Charakter haben. In der Tat zeigen die von uns gefundenen Härtewerte im Bereiche der Eutektikalen einen annähernd horizontalen Verlauf, und auch die von uns festgestellten Torsionszahlen sind zwischen A und B' annähernd gleich. Auch auf Grund eingehender Abschreckversuche, die wir an Legierungen innerhalb des fraglichen Bereiches von Raumtemperatur bis dicht an den Schmelzpunkt gemacht haben, darf nach unseren Untersuchungen die Anwesenheit einer ununterbrochenen Mischkristallreihe vom reinen Silber bis zu etwa 64 Atomhundertteilen Mg angenommen werden.

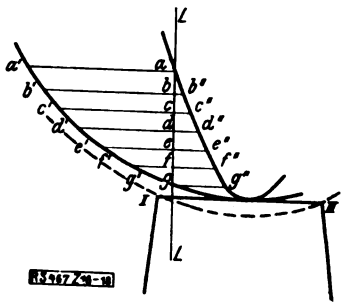


Abb. 15. Temperatur - Konzentrationskurve der Ag - Mg - Legierungen in der Nähe des Minimums der Schmelzkurve.

Für das Auftreten des Scheineutektikums gibt W. Guertler[3]) folgende Erklärung:

Wenn man nach Abb. 15 den Erstarrungsvorgang einer Legierung LL, die in dem zur Erörterung stehenden Gebiete liegt, in gleiche Zeitabschnitte einteilt, so ist die bei a einsetzende Kristallisation bei f so weit vorgeschritten, daß ausgeschiedene Kristalle und Restschmelze in gleichen Mengen vorhanden sind, denn $f''f = ff'$; dies bedeutet aber, daß die bei f zur Hälfte vollzogene Kristallisation sich in 5 Zeiteinheiten abspielte, während für die zweite Hälfte bis zu der bei g beendeten Kristallisation nur noch eine Zeiteinheit zur Verfügung steht. Infolgedessen haben z. B. die zwischen f' und g' zur Ausscheidung gelangenden Kristalle keine Möglichkeit mehr, durch eine längere Umsetzung mit der Restschmelze den dem Zustandschaubilde entsprechenden Konzentrationsausgleich zu erreichen[4]), und können bei der Aufstellung der Abkühlungskurven theoretisch zu folgenden Wärmeeffekten führen. Von L nach a in Abb. 16 fällt die Zeittemperaturkurve als ein kontinuierlicher Kurvenzug ziemlich steil ab; bei a setzt dann die Kristallisation ein, und dieser exotherme Vorgang bleibe ebenfalls wieder, theoretisch betrachtet, bis f konstant. Von hier ab verdichtet sich die zweite Hälfte des bis zu 50% vollzogenen Kristallisationsvorganges auf ein Fünftel der während der ersten Hälfte des Kristallisationsvorganges vergangenen Zeit, was in Abb. 16 in einer fast horizontalen Linie fg zum Ausdrucke kommt. Damit ist die Kristallisation beendet, und der weitere Verlauf der Abkühlungskurve ist wie zu Beginn gleichmäßig. Praktisch dürfte diese Kurve etwa die Form der Abb. 17 haben.

Abb. 16. Theoretischer Verlauf der Zeit-Temperaturkurve.

Abb. 17. Tatsächlicher Verlauf der Zeit-Temperaturkurve.

[1]) Z. anorg. Chem. Bd. 72, S. 31—54. 1911. [2]) Vgl. G. Tammann: Metallographie. 3. Aufl., S. 336. 1923.
[3]) Private Mitteilung. [4]) Vgl. W. Guertler: Metallographie Bd. I, S. 210.

Digitized by Google

Da das Auftreten des Knickpunktes f, verbunden mit einer kurzen horizontalen Linie, typisch für das Vorhandensein einer eutektischen Struktur ist, war die Annahme einer solchen durch Zemczuzny um so mehr gerechtfertigt, als sie durch das Schliffbild bestätigt werden konnte. Auch hierfür ist eine Erklärung leicht zu geben, denn wenn bei dem Erstarrungsvorgange eine Unterkühlung der Schmelze eintritt, wie sie in Abb. 15 durch die gestrichelte Soliduskurve angedeutet ist, so scheiden sich statt der Kristallart, die dem Mindestwert der Schmelzkurve entspricht, zwei Kristallarten I und II aus, deren Zusammensetzung gegeben ist durch die Schnittpunkte der durch den Mindestwert gelegten Horizontalen mit der gestrichelten Soliduskurve in Abb. 15.

Zerreißversuche konnten leider wegen Schwierigkeiten in der Herstellung und Verarbeitung der Legierungen nur bis zu einem Mg-Gehalte von 7,2 Gewichthundertteilen (32,5 Atomhundertteilen) durchgeführt werden. Als Glühtemperatur wurden für die Legierungen 500 ° C ($^1/_2$ st) gewählt.

Die nach Abschnitt II ermittelten s—q-Kurven zeigt Abb. 18, den Verlauf der einzelnen mechanischen Größen in Abhängigkeit von der Konzentration Abb. 19. Die den Verformungswiderstand messenden Größen ($H_{5/66,\,6/180}$, σ_2, σ_B, s_h) nehmen mit wachsendem Mg-Zusatze schnell zu — die Härte fast bis auf den vierfachen Wert von reinem Ag — und scheinen nach Abb. 14 ähnlich wie bei lückenlosen Mischkristallreihen bei 9—10 Gewichthundertteilen Mg (30—35 Atomhundertteilen) durch einen Höchstwert zu gehen. Das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_{5\,66,\,6,180}}$ — ändert sich vom Werte 0,50 für reines Ag bis 0,38 bei der Legierung mit 7,4 Gewichthundertteile Mg. Die Formänderungsfähigkeit (ψ, T) fällt gleichzeitig stark ab und geht anscheinend — worauf besonders hingewiesen sei — in der Nähe des Härtehöchstwertes durch einen Mindestwert (Abb. 14). Der Trennungswiderstand (s_z) steigt mit wachsendem Mg-Zusatze unregelmäßig bis auf den fast $1^1/_2$ fachen Wert von reinem Ag an. Die Dehnung ($\delta_{[12,5]}$) und gleichmäßige

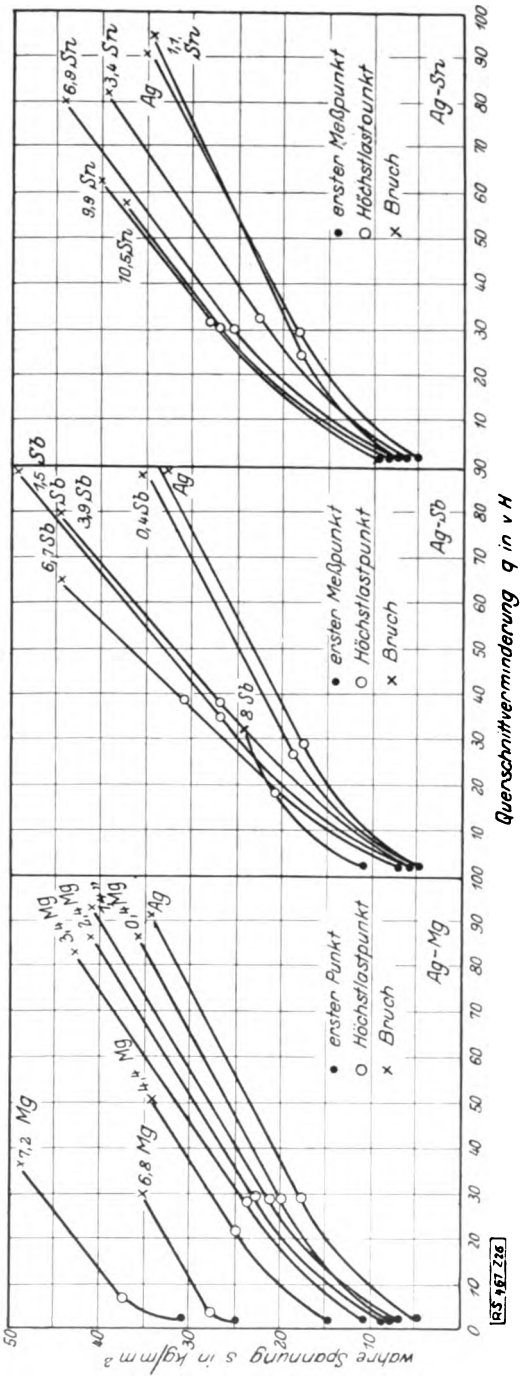


Abb. 18, 21 und 24. s-q-Kurven der Legierungen Ag-Mg, Ag-Sb und Ag-Sn (s = wahre Spannung, q = Querschnittverminderung).

RS 467-226

Digitized by Google

Querschnittverminderung (q_g) steigen mit zunehmendem Mg-Gehalte zunächst schwach über den Wert des reinen Ag (48% bzw. 29,5%) und fallen dann schroff bis auf kleine Werte ab.

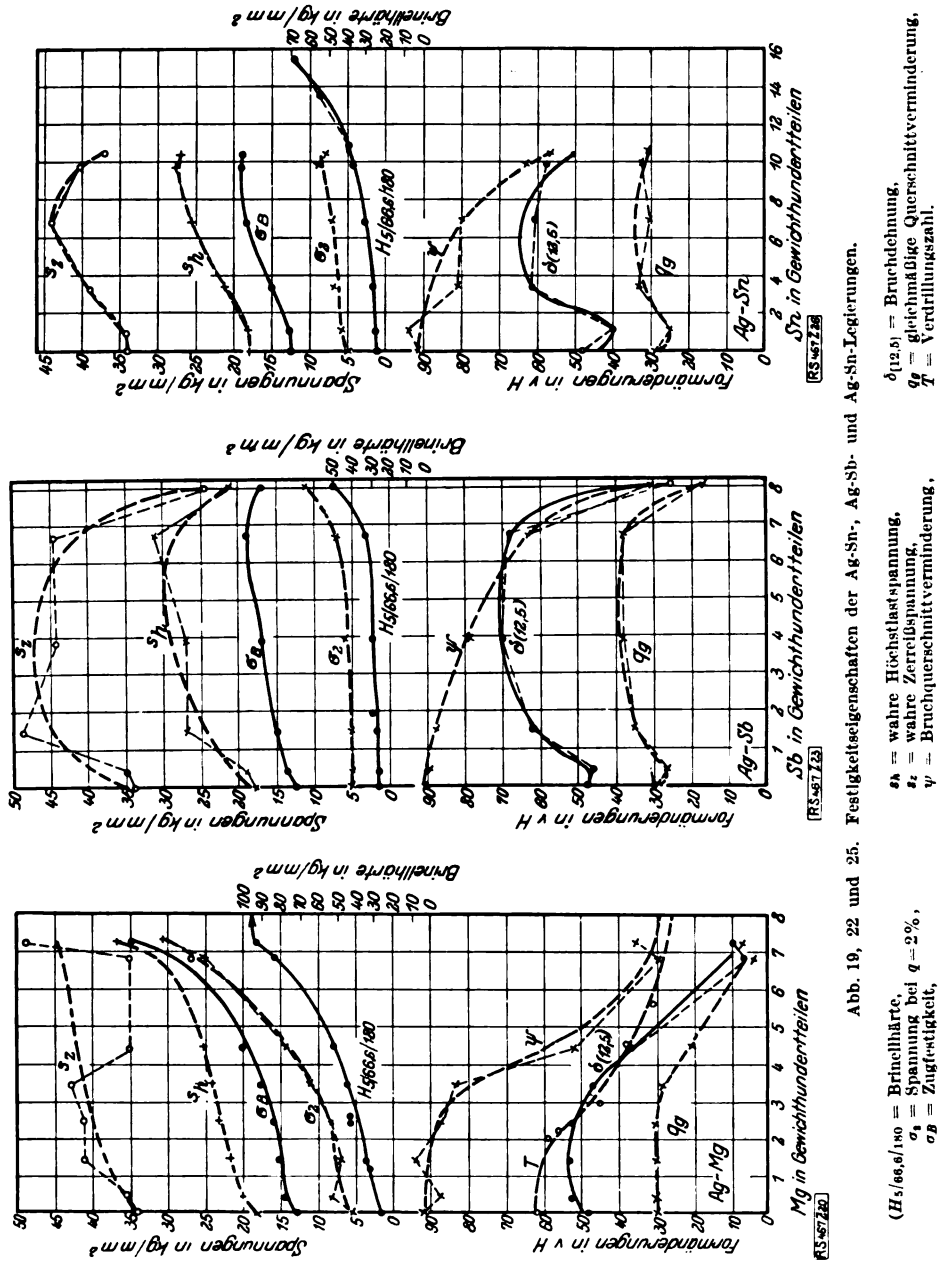


Abb. 19, 22 und 25. Festigkeitseigenschaften der Ag-Sn-, Ag-Sb- und Ag-Sn-Legierungen.

($H_{s/66,6/180}$ = Brinellhärte, σ_1 = Spannung bei $q = 2\%$, σ_B = Zugfestigkeit, σ_B = wahre Höchstlastspannung, s_z = wahre Zerreißspannung, ψ = Bruchquerschnittverminderung, $\delta_{(12,5)}$ = Bruchdehnung, q_g = gleichmäßige Querschnittverminderung, T = Verdrillungszahl.

Silber-Antimon.

Nach G. J. Petrenko[1]) liegt die Sättigungsgrenze für die festen Lösungen von Sb in Silber bei 560° zwischen 15 und 16 Atomhundertteilen Sb, nach Haken[2]) bei Raumtemperatur in

[1]) Z. anorg. Chem. Bd. 50, S. 139. 1906.

[2]) Ann. Physik (4) Bd. 32, S. 291—336. 1910. Ältere Untersuchungen über den Verlauf des Liquidus liegen vor von: Gautier: Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 110; und Heycock u. Neville: Phil. Trans. Bd. 189 A, S. 25—69. 1897.

Digitized by Google

der Nähe von 9 Atomhundertteilen. Das Zustandsdiagramm nach Guertler[1]) zeigt Abb. 20. Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung konnte zwar die zonige Gußstruktur der Sb-reichsten Legierungen mit 6,7 und 8 Gewichthundertteilen Sb durch 4- bzw. 7stündiges Ausglühen bei 700° — dem Schliffbilde nach zu urteilen — beseitigt werden; aber die Eigenschaften der Legierung mit 8% — sowohl bei der Härteprüfung als auch beim Zugversuche (vgl. Abb. 21 und 22) — sind gegenüber denen der übrigen Ag-Sb-Legierungen so auffallend, daß diese Legierung noch nicht als völlig homogenisiert angesehen werden darf. Beide Legierungen ließen sich auch nur bis etwa 55 bzw. 50% Höhenverminderung herabschmieden, ohne Risse aufzuweisen, während die antimonärmeren Legierungen gut schmiedbar waren.

Für eine Verbesserung des Zustandschaubildes erscheinen diese Beobachtungen jedoch nicht ausreichend, da spröde Stoffe sich anscheinend auch durch geringe Diffusionsfähigkeit auszeichnen[2]).

Abb. 21 zeigt den Verlauf der s—q-Kurven der Ag-Sb-Legierungen, Abb. 22 die Abhängigkeit der einzelnen Festigkeitseigenschaften von der Konzentration. Als Glühtemperatur wurde 650° C ($^1/_2$ st) gewählt. Sehen wir von der höchstlegierten Probe wegen der dargelegten Zweifel an ihrer Homogenität ab, so steigt der Verformungswiderstand ($H_{5/66,\,6/180}$, σ_2, σ_B, s_h) mit wachsendem Sb-Gehalte ständig an. Das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_{5/66,\,6/180}}$ wächst hierbei von 0,50 auf 0,59. Die Bruchquerschnittverminderung (ψ) fällt gleichzeitig ab, und der Trennungswiderstand (s_r) steigt bis auf den 1,3—1,4fachen Wert von reinem Ag. Die Bruchdehnung ($\delta_{[12,5]}$) und gleichmäßige Querschnittverminderung (q_g) gehen mit wachsendem Sb-Zusatze erst durch ein flaches Minimum bei etwa 0,5 Gewichthundertteilen Sb ($\sim$46 bzw. 27,5%) dann durch einen sehr hohen Höchstwert bei 4—5 Gewichthundertteilen Sb ($\sim$70 bzw. 38%). Mit Ausnahme von $H_{5/66,\,6/180}$ und σ_2 zeigen alle Größen — auch bei Nichtberücksichtigung der Legierung mit 8 Gewichthundertteilen Sb — bei hohen Zusätzen die Neigung abzufallen.

Silber-Zinn.

G. J. Petrenko[3]) nimmt die Sättigungsgrenze für Sn in Silber bei Raumtemperatur entsprechend Abb. 23 in der Nähe von $\sim$19 Gewichthundertteilen Sn an. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit mußten die Legierungen mit mehr als 10 Gewichthundertteilen Sn homogenisiert werden, was durch sechsstündige Glühung bei 550° C angestrebt wurde. Zwei Proben mit 13,6 und 15,5 Gewichthundertteilen Sn wurden hierbei — wahrscheinlich durch Herausbrennen von Sn — schwammig und konnten infolgedessen dem Zugversuche nicht mehr unterworfen werden.

Wegen zeitweiligen Materialmangels stand auch für die übrigen Zerreißversuche meist nur eine einzige Versuchsprobe zur Verfügung, so daß die Ergebnisse an dieser Legierungsreihe nur mit allem Vorbehalte wiedergegeben werden können.

Sowohl die s—q-Kurven des Systems Ag-Sn in Abb. 24 als auch die Abhängigkeit der einzelnen Festigkeitseigenschaften von der Konzentration in Abb. 25 zeigen einen ähnlichen Verlauf wie im System Ag-Sb (Abb. 21 und 22). Jedoch steigt die Härte $H_{5/66,\,6/180}$ im System Ag-Sn

[1]) Guertler, W.: Metallographie.

[2]) Rosenhain, W.: Chem. Met. Engg. (I) Bd. 28, S. 442—446. 1923; J. Inst. Metals (II) Bd. 30, S. 3—26. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 15, S. 261 u. 262, 1923; Bd. 16, S. 185. 1924. — Cook, M.: J. Inst. Metals (II) Bd. 28, S. 421—425. 1922,

[3]) Z. anorg. Chem. Bd. 53, S. 200—211. 1907. Ältere Untersuchungen über das System Ag-Sn liegen vor von: Heycock u. Neville: Phil. Trans. Bd. 189 A, S. 25—69. 1897; Gautier: Comptes Rendus Bd. 123, S. 172—174. 1896; Herschkowitsch: Z. phys. Chem. Bd. 52, und Campbell: J. Franklin Inst. Bd. 154, S. 201—223. 1902.

Digitized by Google

schon in der Mitte des Mischkristallgebietes ziemlich steil an, und gleichzeitig zeigen alle übrigen Eigenschaften — mit Ausnahme von σ_2 — die Neigung abzufallen, besonders stark die Querschnittsverminderung (ψ). Das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_{5/66,\,6/180}}$ wächst mit zunehmendem Sn-Gehalte zunächst von 0,50 auf 0,60 bei 5—6 Gewichthundertteilen Sn und fällt dann wieder ab.

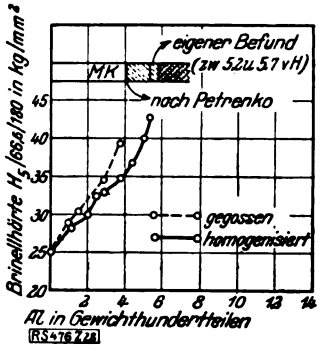


Abb. 27. Härte der Ag-Al-Legierungen, gegossen und homogenisiert. 750—760°, 3/4 st.

Silber-Aluminium.

Nach verschiedenen Forschern nimmt Silber 2,3—5 Gewichthundertteile Al in fester Lösung auf[1]). Abb. 26 zeigt das Zustandschaubild des Systems Ag-Al. Im Verlaufe dieser Untersuchung konnte eine Legierung mit 5,2 Gewichthundertteilen Al durch dreiviertelstündiges Glühen bei 750—760° völlig homogenisiert werden, während eine Legierung mit 5,7 Gewichthundertteilen Al mehrstündigen Homogenisierungsversuchen bei dieser Temperatur widerstand: Die Sättigungsgrenze ist demnach entsprechend Abb. 27 zwischen 5,2 und 5,7 Gewichthundertteile Al anzunehmen. Die Homogenisierung bewirkte eine Erhöhung der Formänderungsfähigkeit und entsprechend Abb. 27 einen Abfall der Härte.

Abb. 28 zeigt die s—q-Kurven der Ag-Al-Legierungen, Abb. 29 die einzelnen Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration. Ausgeglüht wurde bei 700—750° C ($^1/_2$ st). Die Größen, die den Verformungswiderstand messen ($H_{5/66,\,6/180}$, σ_2, σ_B, s_h), steigen mit wachsendem Al-Zusatze innerhalb des Untersuchungsbereiches dauernd an. Das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_{5/66,\,6/180}}$ nimmt vom Werte 0,50 für reines Silber bis 0,55 zu und fällt dann bei 3,7 Gewichthundertteilen Al wieder auf 0,50 ab. Der Trennungswiderstand (s_z) der Legierungen ist bei 3,7 Gewichthundertteilen Al 40% höher als bei reinem Silber. Die Querschnittverminderung (ψ) bleibt bis zu 1,5 Gewichthundertteilen Al konstant und fällt dann ab. Die Dehnung ($\delta_{[12,5]}$) und gleichmäßige Querschnittverminderung (q_g) gehen mit wachsendem Al-Zusatze erst durch einen Mindestwert ($\sim$ 40 bzw. 26%); dann steigen sie etwas über den Wert von reinem Silber.

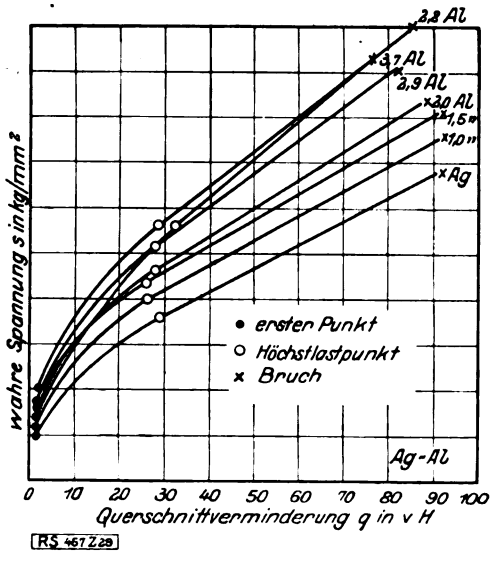


Abb. 28. s-q-Kurven der Ag-Al-Legierungen.

Silber-Zink.

Nach G. J. Petrenko[2]) nimmt Silber bis zu 31,4 Atomhundertteilen (= 21,7 Gewichthundert-

[1]) Petrenko, G. J.: Z. anorg. Chem. Bd. 46, S. 49. 1905, bei 4 Gwpr. Al. — Broniewski, W.: Comptes Rendus Bd. 150, S. 1754—1757. 1910; vgl. Chem. Zentralblatt 1910, II, S. 1032, bei 5 Gspr. Al. — Beckmann: Int. Z. Metallogr. Bd. 6, S. 246—255. 1910, bei 2,3 Gwpr. Al. Ältere Untersuchungen über das System Ag-Mg liegen vor von: Gautier: Comptes Rendus Bd. 123, S. 172—174. 1896; Heycock u. Neville: Phil. Trans. Bd. 189 A, S. 25—69. 1897; u. L. Guillet: Génie Civ. Bd. 41, S. 363—365, 377—382, 393—396, 411—414. 1902.

[2]) Z. anorg. Chem. Bd. 48, S. 347. 1906.

Digitized by Google

teilen) Zn in fester Lösung auf; nach W. Guertler[1]) entsteht unterhalb 250° C entsprechend Abb. 30 eine neue Kristallart VII in dem Konzentrationsbereiche von 31,4—35 Atomhundertteilen Zn, welche zwischen dieser Kristallart und den α-Mischkristallen einen schmalen Streifen heterogener Gemenge bedingt. Da jedoch im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung eine Legierung mit 29,7 Atomhundertteilen Zn (= 20,4 Gewichthundertteilen) bei langsamer Abkühlung im Hochvakuum noch homogen blieb, muß sich das erwähnte heterogene Gebiet und damit auch die Mischkristallgrenze bei Raumtemperatur nach etwas höheren Zinkgehalten hin verschieben.

Abb. 31 gibt den Verlauf der s—q-Kurven der Zn-Legierungen, Abb. 32 die Abhängigkeit der einzelnen Festigkeitseigenschaften von der Zusammensetzung wieder. Die Glühung wurde bei 660° C ($^1/_2$ st) ausgeführt. Der Verformungswiderstand ($H_{5/66,\,6/180}$, σ_z, σ_B, s_k) der Legierungen schwankt in geringen Grenzen, die Härte der höchstlegierten Probe ist 20% höher, die Festigkeit der festesten Legierung mit etwa 14 Gewichthundertteilen Zn 40% höher als die des reinen Silbers. Das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_{5/66,\,6/180}}$ steigt mit zunehmendem Gehalte an Zn von 0,50 auf 0,66 bei etwa 14 Gewichthundertteilen Zn und fällt dann wieder bis 0,43.

Die Bruchquerschnittverminderung (ψ) fällt mit steigendem Zn-Gehalte langsam ab, der Trennungswiderstand (s_z) geht bei mittleren Konzentrationen durch einen Höchstwert und fällt dann bis unter den Wert von reinem Ag ab. Die ganzen Unterschiede betragen nur 40% des Wertes von reinem Ag. Die Bruchdehnung ($\delta_{[12,5]}$) und die gleichmäßige Querschnittverminderung (q_g) verhalten sich ähnlich wie bei den vorher besprochenen Systemen Ag-Sb und Ag-Sn. Bei kleinen Zn-Gehalten liegt ein Mindestwert, bei mittleren Zn-Gehalten ein Höchstwert ($\sim$ 60 bzw. 35%).

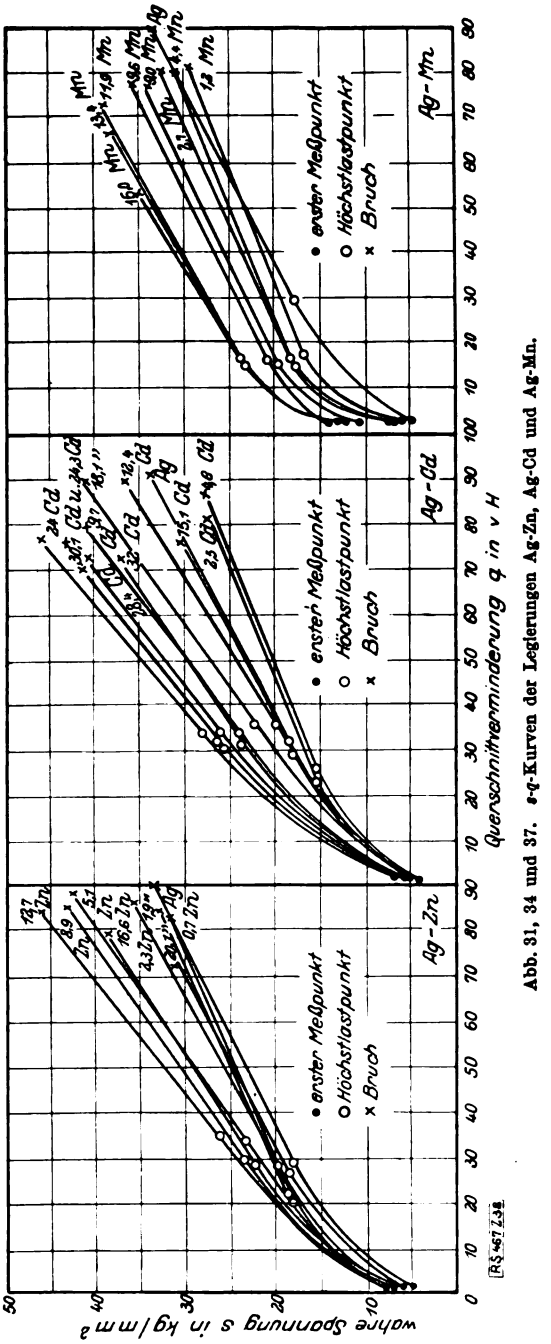


Abb. 31, 34 und 37. s-q-Kurven der Legierungen Ag-Zn, Ag-Cd und Ag-Mn.

[1]) Metallographie Bd. I (1), S. 470. Ältere Arbeiten liegen vor von: Gautier: Comptes Rendus 1896; Contribution à l'étude des alliages 1901; Heycock u. Neville: Chem. soc. (I) Bd. 71, S. 417. 1897; Herschkowitsch: Z. phys. Chem. Bd. 27, S. 146. 1898; Maey: Z. phys. Chem. Bd. 50. 1905.

Digitized by Google

Silber-Kadmium.

Das Zustandschaubild der Ag-Cd-Legierungen nach W. Guertler[1]), der sich im wesentlichen auf die Untersuchungen von G. J. Petrenko und A. S. Fedorow[2]) stützt, zeigt Abb. 33. Danach nimmt Ag bei Raumtemperatur etwa 32 Atomhundertteile (33 Gewichthundertteile) Cd in fester Lösung auf.

In Abb. 34 ist der Verlauf der s—q-Kurven der Ag-Cd-Legierungen, in Abb. 35 die Abhängigkeit der einzelnen Festigkeitseigenschaften von der Zusammensetzung dargestellt. Die Ausglühung erfolgte bei 700° ($^1/_2$ st); diese Temperatur erwies sich jedoch als zu hoch, da die Zerreißstäbe nach dem Versuche eine ganz unregelmäßige Oberfläche aufwiesen, also grobkörnig waren. Der Verformungswiderstand der Legierungen ($H_{5/66,\,6/180}$, σ_2, σ_B, s_h) bewegt sich, ähnlich wie im System Ag-Zn, innerhalb enger Grenzen; die Härte ist im Höchstfalle 20%, die Festigkeit 40% größer als die des reinen Silbers. Auffallend ist vor allem, daß geringe Cd-Zusätze die Härte des Ag gar nicht beeinflussen und seine Festigkeit sogar herabsetzen. Das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_{5/66,\,6/180}}$ wächst mit zunehmendem Zinkgehalte von 0,50 auf 0,58 und fällt dann schwach ab. Die Bruchquerschnittverminderung (ψ) vermindert sich langsam mit wachsendem Gehalte an Cd, der Trennungswiderstand (s_z) der Legierungen verläuft — vermutlich infolge der Überhitzung — sehr unregelmäßig und beträgt im Höchstfalle das 1,3fache des Wertes von reinem Silber.

Silber-Mangan.

Die Sättigungsgrenze für die Löslichkeit von Mn in Ag hat G. Arrivant[3]) entsprechend Abb. 36 bei 35 Atomhundertteilen (20 Gewichthundertteilen) Mn angenommen; er vermutet an der Grenze des Mischkristallgebietes eine Verbindung Ag_2Mn. Diese wird aber von W. Guertler[4]) nicht anerkannt, da alle Anzeichen, die nach Arrivant auf eine Verbindung hindeuten, nach Guertler kennzeichnend dafür sind, daß bei dieser Konzentration die Sättigungsgrenze der silberreichen festen Lösungen vorliegt. Die von uns bestimmten mechanischen Eigenschaften geben keine Auskunft über das Bestehen einer solchen Verbindung; jedoch sei erwähnt, daß die Eigenschaften der Ag-Mn-Legierungen erheblich von denen der anderen untersuchten Systeme abweichen (vgl. Abschnitt V).

Abb. 37 bringt die s—q-Kurven der Ag-Mn-Legierungen, Abb. 38 die einzelnen Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration. Zerreißversuche sind nur bis zu einem Mn-Gehalte von 15 Gewichthundertteilen durchgeführt worden. Die Glühtemperatur ($^1/_2$ st) betrug 800° C bei den Zerreißversuchen, 900 ° C bei den Härteproben. Der Verformungswiderstand ($H_{5/66,\,6/180}$, σ_2, σ_B, s_h) steigt mit wachsendem Mn-Gehalte gleichmäßig, die Härte $H_{5/66,\,6/180}$ allerdings schon bei kleinen Zusätzen ziemlich stark an.

Das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_{5/66,\,6/180}}$ — wächst mit zunehmendem Zusatze an Mn von 0,50 auf 0,59. Die Bruchquerschnittminderung (ψ) fällt gleichzeitig, besonders stark bei höheren Mn-Gehalten, während der Trennungswiderstand (s_z) nur unwesentlich von dem des reinen Silbers abweicht.

---

[1]) Metallographie Bd. I (1), S. 496.

[2]) Z. anorg. Chem. Bd. 70, S. 157. 1911. Ältere Untersuchungen liegen vor von: Heycock u. Neville: J. chem. soc. Bd. 61, S. 913. 1892; T. K. Rose: Proc. roy. soc. Bd. 74, S. 218. 1904; und Bruni u. Quercigh: Z. chem. anorg. Bd. 68, S. 198. 1910.

[3]) Z. anorg. Chem. Bd. 83, S. 193—199. 1913.

[4]) Metallographie Bd. I (1), S. 98. Eine ältere Arbeit über das System Ag-Mg liegt von G. Hindrichs: Z. anorg. Chem. Bd. 59, S. 437—441. 1908, vor.

Digitized by Google

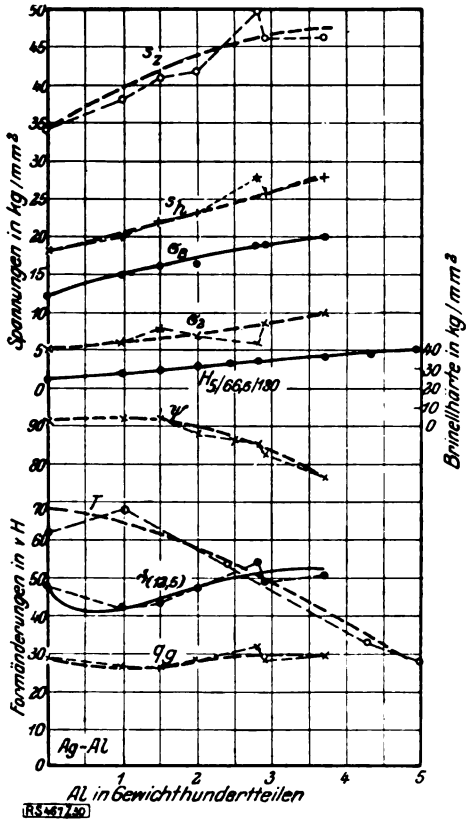


Abb. 29. Festigkeitseigenschaften der Ag-Al-Legierungen.

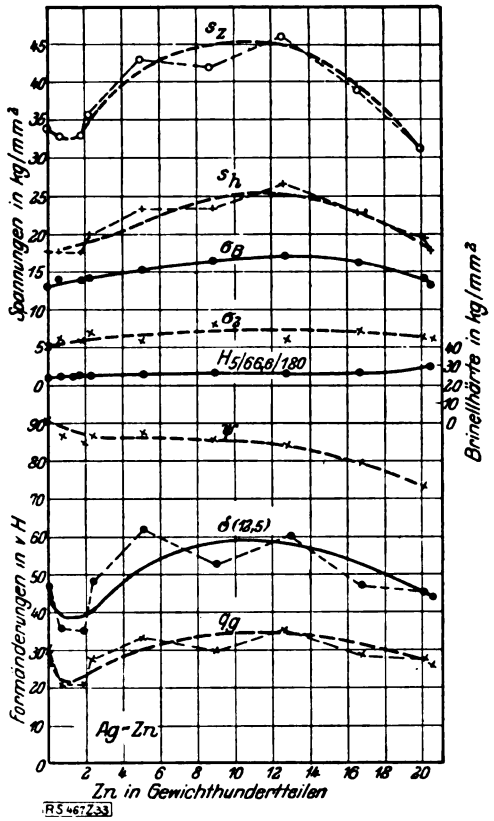


Abb. 32. Festigkeitseigenschaften der Ag-Zn-Legierungen.

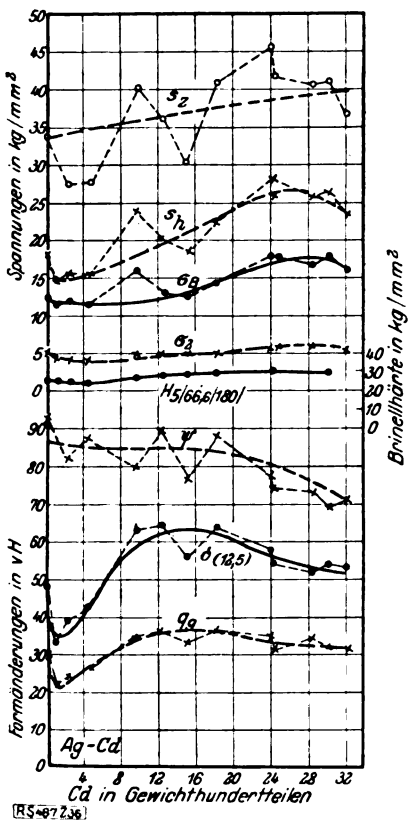


Abb. 35. Festigkeitseigenschaften der Ag-Cd-Legierungen.

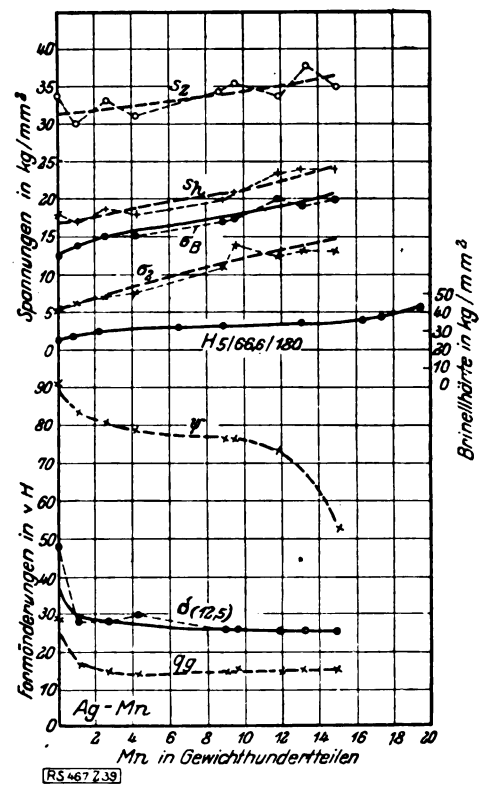


Abb. 38. Festigkeitseigenschaften der Ag-Mn-Legierungen.

Digitized by Google

Die Bruchdehnung ($\delta_{[12,5]}$) und die gleichmäßige Querschnittverminderung (q_g) fallen schon bei kleinen Mn-Zusätzen bis fast auf die Hälfte des Wertes von reinem Ag ab und bleiben dann annähernd konstant.

V. Gesetzmäßigkeiten in der Veränderung mechanischer Eigenschaften bei Mischkristallbildung.

Vergleicht man den Verlauf der s—q-Kurven in Abb. 18, 21, 24, 31, 34 und 37 und der Festigkeitseigenschaften in Abb. 19, 22, 25, 29, 32, 35 und 38 mit den Zustandschaubildern der untersuchten Systeme, Abb. 10, 20, 23, 26, 33 und 36, so läßt sich feststellen, daß eine Ähnlichkeit zwischen Zustandschaubildern auch einem ähnlichen Verlauf der mechanischen Eigenschaften parallel geht.

Dies gilt besonders für die Systeme Ag-Sb (Abb. 20—23) und Ag-Sn (Abb. 23—25) und die Systeme Ag-Cd (Abb. 30—32) und Ag-Zn (Abb. 33—35). Auch das von F. Körber und W. Rohland[1]) auf seine Festigkeitseigenschaften beim Zugversuch und u. a. von F. W. Harris[2]) auf die Härte im Mischkristallgebiet hin untersuchte System Cu-Zn zeigt bei hoher Ähnlichkeit im Zustandschaubild mit dem System Ag-Cd auch entsprechend Abb. 39 und Abb. 40 eine gewisse Parallelität in dem Verlauf der Festigkeitseigenschaften mit den Systemen Ag-Cd (Abb. 30 bis 32) und Ag-Zn (Abb. 33—35). Diese Ähnlichkeit drückt sich besonders in den geringen Unterschieden in der Härte (H_B) und der Bruchquerschnittverminderung (ψ) innerhalb jedes Systems aus.

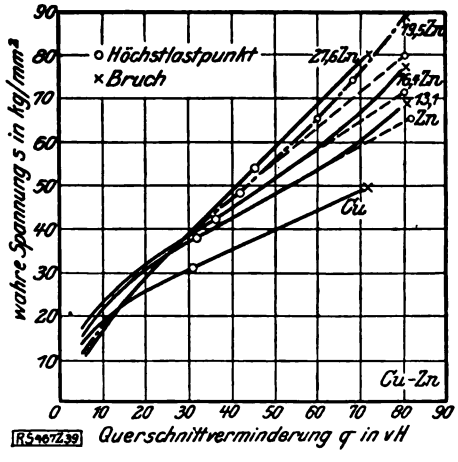


Abb. 39. s—q-Kurven der Cu-Zn-Legierungen.

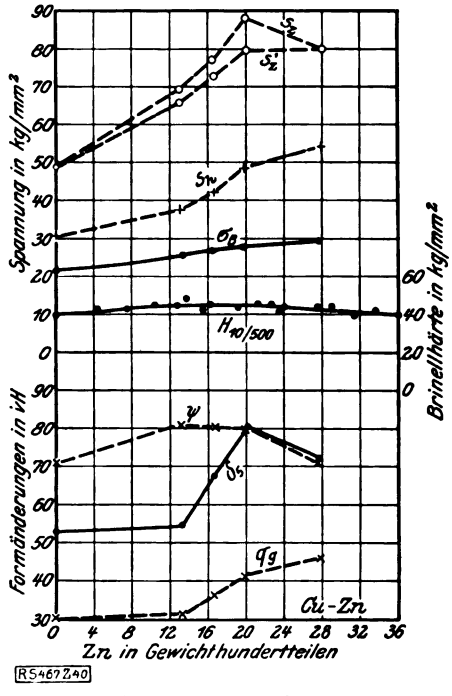


Abb. 40. Festigkeitseigenschaften der Cu-Zn-Legierungen.

Weiterhin zeichnen sich die fünf Systeme Ag-Sb, Ag-Sn, Ag-Al, Ag-Cd und Ag-Zn von den beiden übrigen Systemen Ag-Mg und Ag-Mn durch eine ähnliche Form des Mischkristallgebietes einschließlich der Schmelzkurve und entsprechend auch durch einen recht ähnlichen Verlauf der Festigkeitseigenschaften aus. Besonders fällt auf, daß die s—q-Kurven dieser Systeme wie Strahlenbündel auseinandergehen, die der beiden anderen Systeme dagegen nahezu parallel verlaufen. Ob allerdings beim System Ag-Mg die mit Rücksicht auf Vermeidung der Grob-

[1]) Mitt. Eisenforsch. Bd. 5, S. 55—68. 1924; vgl. Stahleisen (I) Bd. 44, S. 290. 1924.
[2]) J. Inst. Metals (II) Bd. 28, S. 327—367. 1922.

Digitized by Google

kristallisation gewählte Glühtemperatur von 500° C nicht zu niedrig ist, um eine vollständige Erweichung zu bewirken, sei dahingestellt[1]). Auffällig bleibt jedenfalls der Umstand, daß das System Ag-Mn sowohl im Zustandschaubild als auch im Verlauf der mechanischen Eigenschaften recht erheblich von den anderen Systemen abweicht.

In Abb. 41 und 42 ist der Härteverlauf in allen Legierungsreihen zusammengestellt, und zwar gibt Abb. 41 die Härte in Abhängigkeit vom Gehalt am Zusatzstoff in Atomhundertteilen, Abb. 42 in Gewichthundertteilen wieder. Aus den Abbildungen ersehen wir, daß die härtende Wirkung einer bestimmten Zusatzmenge je nach dem betreffenden Stoff sehr verschieden ausfällt. Vergleichen wir nun diese härtende Wirkung bei den fünf ähnlich aussehenden Systemen Ag-Al, Ag-Sb, Ag-Sn, Ag-Zn und Ag-Cd mit den Zustandschaubildern, so zeigt sich, daß bei den Stoffen, die die stärkste härtende Wirkung auf Silber ausüben, die Schmelzkurve am steilsten abfällt und sich am stärksten verbreitert. Wir denken dabei etwa an die Wirkung von 10 Atomhundertteilen des Zusatzes. Die beiden übrigen Systeme Ag-Mg und Ag-Mn fügen sich jedoch in diese Regel nicht ein.

Hingegen besteht die von W. Rosenhain[2]) vermutete Beziehung zwischen dem Umfang des Mischkristallgebietes und der härtenden Wirkung eines Zusatzes, dahingehend, daß die Gesamthärtung an der Grenze des Mischkristallgebietes unabhängig vom Zusatzstoff ist, nicht. Die dem Silber im periodischen System am nächsten stehenden Stoffe Zink und Kadmium härten das Silber bei weitem am schwächsten.

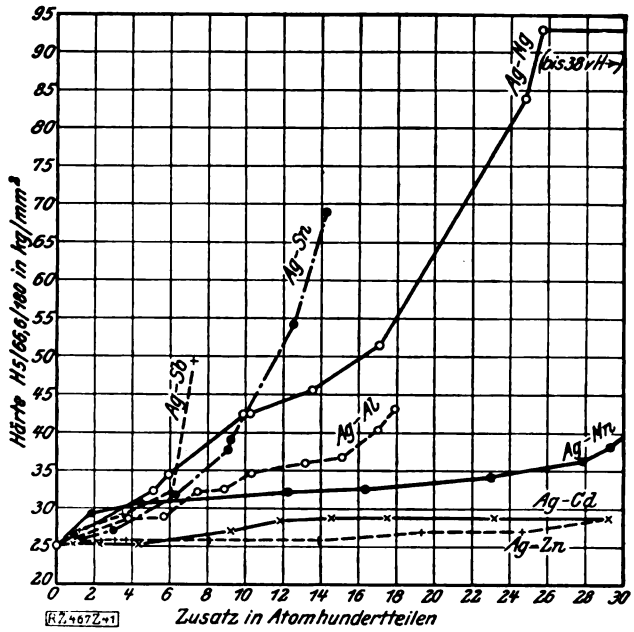


Abb. 41. Kugeldruckhärte von Silberlegierungen (Atomhunderttelle).

Auf einen Vergleich mit anderen physikalischen Größen[3]) und etwa daraus zu ziehende Schlußfolgerungen sei vorläufig verzichtet, da die Durchführung einer Untersuchung über die Dichte, den Gitteraufbau und andere Eigenschaften dieser Legierungen abgewartet werden soll.

Für die Veränderung der Festigkeitseigenschaften von Silber durch Aufnahme anderer Stoffe in fester Lösung ergeben sich einige Zusammenhänge, die vielleicht als allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Legierungsbildung angesprochen werden können:

Was zunächst die Formänderungsfähigkeit, gemessen durch die Bruchquerschnitt-Verminderung ψ oder die Verdrillungszahl T, anbetrifft, so läßt sich, wie Abb. 43 zeigt, bei allen

[1]) Das herausfallende Verhalten der Ag-Mg-Legierungen, besonders ihre hohe Härte, kann vielleicht durch einen Zerfall der Mischkristalle bei niedrigen Temperaturen unter Ausscheidung der Verbindung Ag_3Mg erklärt werden. Der Mindestwert der Schmelzkurve liegt in der Nähe dieser Zusammensetzung. Es würden dann im System Ag-Mg ähnliche Verhältnisse wie im System Cu-Au vorliegen (N. Kurnakow, S. Zemczuzny u. M. Zasedatelev: J. Inst. Met. (I) Bd. 15, S. 305—332. 1916.

[2]) Rosenhain, W.: Chem. Met. Engg. (I) Bd. 28, S. 442—446. 1923; J. Inst. Metals (II) Bd. 30, S. 3—26. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 15, S. 261—262. 1923; u. Bd. 16, S. 185. 1924.

[3]) Norbury, A. L.: Trans. Faraday Soc. Bd. 19. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 282—283. 1924.

Digitized by Google

Legierungsreihen eine Abnahme der Formänderungsfähigkeit mit steigendem Zusatz erkennen[1]). Im Schrifttum ist diese Tatsache nur selten erwähnt[2]), da meist die Dehnung fälschlicherweise als Maßstab für die Formänderungsfähigkeit gewählt wird. Die Dehnung wird aber häufig durch Aufnahme von Zusätzen in fester Lösung erhöht[3]).

Dagegen kann von einer Erhöhung des Verformungswiderstandes im Gegensatz zur herrschenden Auffassung[4]) nur mit gewisser Einschränkung gesprochen werden. Im allgemeinen bewirkt wohl der Zusatz eines Stoffes zu Silber, der in fester Lösung aufgenommen wird, eine Erhöhung des Verformungswiderstandes. Am stärksten ist die Wirkung von Mg-Zusätzen, die die Härte im Höchstfalle — und zwar bei 30 Atomhundertteilen Mg — auf den fast vierfachen, die Festigkeit auf den fast dreifachen Wert des reinen Silbers erhöhen. Eine Veränderung der Härte von Silber durch Aufnahme geringer Mengen Cd ist jedoch nicht nachweisbar; die Festigkeit fällt sogar zunächst etwas ab.

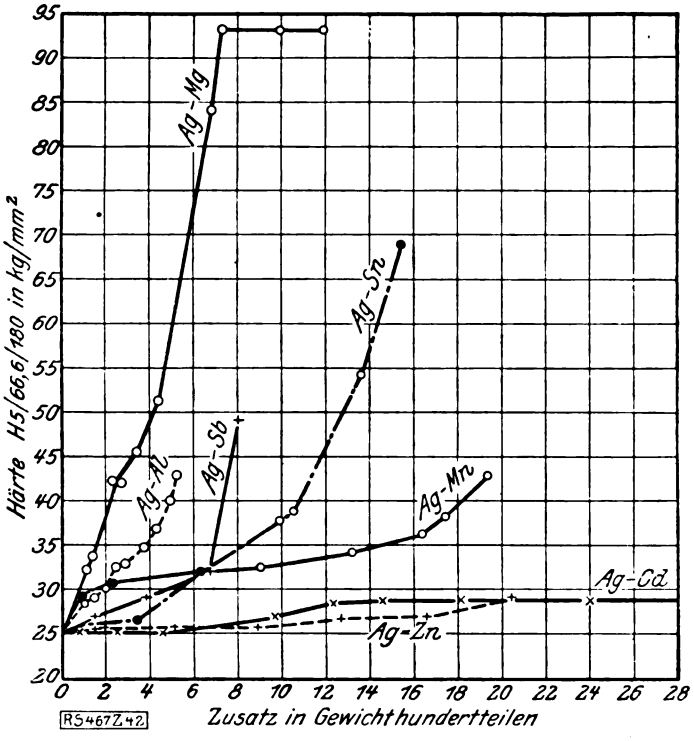


Abb. 42. Kugeldruckhärte von Silberlegierungen (Gewichthundertteile).

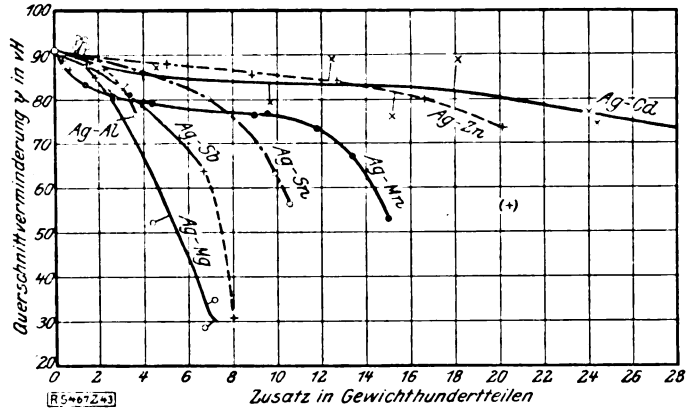


Abb. 43. Bruchquerschnittverminderung (Formänderungsfähigkeit) von Silberlegierungen.

[1]) Allerdings wurde in einigen Fällen bei kleinen Zusätzen eine geringe Erhöhung beobachtet; diese liegt aber durchaus innerhalb der Fehlergrenzen und läßt sich auch durch die Neigung des Silbers zur Aufnahme von Gasen erklären. Ein geringer Gasgehalt setzt wahrscheinlich die Formänderungsfähigkeit herab, ohne die anderen Festigkeitseigenschaften wesentlich zu beeinflussen. Dies gilt vermutlich in noch höherem Maße als für Silber für Kupfer, dessen Querschnittverminderung ψ in Abb. 40 auffallend niedrig ist.

[2]) Geibel, W.: Z. anorg. Chem. Bd. 69, S. 38—46. 1910, Bd. 70, S. 240—254. 1911. — Kurnakow, N. S. u. S. F. Zemczuzny: Jahrb. Rad. Bd. 11, S. 1—66. 1914. — Sedström, E.: Diss. Lund. Stockholm 1924.

[3]) Körber, F. u. W. Rohland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 5, S. 55—68. 1924; vgl. Stahleisen (I) Bd. 44, S. 290. 1924; G. Sachs, Mechn. Techn. d. Metalle S. 257.

[4]) Kurnakow, N. S. u. S. F. Zemczuzny: Jahrb. Rad. Bd. 11, S. 1—66. 1914. — Norbury, A. L.: Trans. Faraday Soc. Bd. 19. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 282—283. 1924.

Digitized by Google

Auch der Einfluß von Zn auf Silber ist gering. Ähnlich liegen übrigens auch, wie schon erwähnt, die Verhältnisse im System Cu-Zn.

Ein Vergleich von Abb. 42, in der die Härten $H_{5/66,\,6/180}$ mit Abb. 43, in der die Bruchquerschnittverminderungen ψ aller untersuchten Legierungen in Abhängigkeit von dem Gehalt am Zusatzstoff in Gewichthundertteilen zusammengestellt sind, lehrt nun, daß zwischen Verformungswiderstand und Formänderungsfähigkeit homogener Legierungen ein enger Zusammenhang besteht. Und zwar zeigt es sich, daß — ähnlich wie durch Kaltverformung — eine Härtung durch einen Zusatz, der in fester Lösung aufgenommen wird, bei Silber stets mit einer Abnahme der Formänderungsfähigkeit verbunden ist; und zwar in um so stärkerem Maße, je stärker die Härte erhöht wird. Die Stoffe ordnen sich sogar in ihrem die Formänderungsfähigkeit herabsetzenden Einfluß nahezu in der gleichen Reihenfolge wie ihrer härtenden Wirkung nach an[1]).

Der Trennungswiderstand s_z scheint — soweit die Unsicherheit dieser Werte eine Schlußfolgerung zuläßt — im allgemeinen bei geringen Zusätzen zu Silber anzusteigen, ohne jedoch den $1^1/_2$fachen Wert des reinen Silbers zu überschreiten. In einigen Fällen (Ag-Sb; Ag-Sn; AgZn) tritt bei höheren Zusätzen wieder ein Abfall des Trennungswiderstandes ein. Die größte beobachtete Erhöhung des Trennungswiderstandes ist also erheblich geringer als diejenige des Verformungswiderstandes. Dennoch lassen die Abb. 19, 22, 25, 29, 32, 35 und 38 einen gewissen Zusammenhang zwischen Trennungswiderstand und Verformungswiderstand erkennen: Bei hoher Festigkeit σ_B ist auch die Zerreißspannung s_z verhältnismäßig hoch und umgekehrt. Auf einen gewissen atomaren Zusammenhang zwischen diesen Größen weist auch die Tatsache hin, daß bei Metallkristallen Gleitfläche und Reißfläche häufig die gleiche kristallographische Fläche ist[2]); also eine bestimmte Kristallfläche sowohl durch einen besonders geringen Gleit- (Verformungs-) Widerstand, als auch einen besonders geringen Trennungswiderstand ausgezeichnet ist.

Höchst eigenartig ist die Veränderung der Dehnung $\delta_{[12,5]}$ und der gleichmäßigen Querschnittverminderung q_g, die wir als Maßstab für die Verfestigungsfähigkeit des Stoffes ansehen. Bei den Systemen Ag-Sb, Ag-Sn, Ag-Zn und Ag-Cd gehen diese Größen mit steigendem Zusatz erst durch einen Mindestwert, dann durch einen Höchstwert, im System Ag-Al, bei dem die Untersuchung nicht bis an die Sättigungsgrenze heranreicht, ist der letzte Abfall nicht ausgesprochen, im System Ag-Mg fehlt der erste Mindestwert. Auch bei den Cu-Zn-Legierungen in Abb. 40 läßt der Verlauf der Dehnungswerte auf das Vorhandensein eines Mindestwertes bei kleinen Zinkgehalten schließen. Bei den Ag-Mn-Legierungen fallen die Dehnung $\delta_{[12,5]}$ und gleichmäßige Querschnittverminderung q_g bei geringem Mn-Gehalt stark ab und bleiben dann annähernd konstant. Auf die praktische Bedeutung dieses eigenartigen Verlaufs der Dehnung kommen wir im nächsten Abschnitt noch zu sprechen.

VI. Die mechanischen Grundeigenschaften.

Es bleibt noch zu erörtern, wie weit die in Abschnitt II ausgeführte Gliederung der mechanischen Eigenschaften bei bleibenden Verformungen in die 4 Grundeigenschaften:

1. Verformungswiderstand,
2. Trennungswiderstand,
3. Formänderungsfähigkeit,
4. Verfestigungsfähigkeit,

[1]) In der Darstellung nach Atomhundertteilen kommt diese Beziehung nicht so gut zum Ausdruck; auch ist eine zahlenmäßige Beziehung zwischen Härte und Querschnittverminderung nicht nachweisbar. Dies dürfte zum Teil auf die Schwierigkeit der Querschnittsmessung in der Einschnürung der dünnen Drähte, die nachgewiesene Überhitzung und andere Versuchsschwierigkeiten zurückzuführen sein.

[2]) Masing, G. u. M. Polanyi: Erg. exakt. Naturwissenschaften Bd. 2, S. 177—245. 1923. — Schmid, E.: Vortr. Int. Kongr. angew. Math. u. Mech. Delft 1924. — Polanyi, M.: Z. angew. Math. Mech. Bd. 5, S. 125 bis 126. 1925.

Digitized by Google

durch die Versuche dieser Arbeit bestätigt wird und wie weit die bestimmten Größen zur Kennzeichnung dieser Grundeigenschaften geeignet sind.

Als Maßstäbe für den Verformungswiderstand werden die Brinellhärte $H_{5/66,\,6/180}$, die an Stelle der Streckgrenze gemessene Spannung σ_2, die Festigkeit σ_B und die wahre Höchstlastspannung s_h angesehen. Wie die Abb. 19, 22, 25, 29, 32, 35 und 38 zeigen, verlaufen diese Größen in den meisten untersuchten Legierungsreihen recht gleichartig, d. h. einem Anstieg in der Härtekurve entspricht auch ein Anstieg in den anderen Kurven usw. Nur bei den Ag-Sb-Legierungen (Abb. 22) und den Ag-Sn-Legierungen (Abb. 25) ist die Ähnlichkeit zwischen der $H_{5/66,\,6/180}$-Kurve und der σ_2-Kurve einerseits und der σ_B- und der s_g-Kurve anderseits viel ausgesprochener als zwischen dem Verlauf der zuerst genannten Größen ($H_{5/66,\,6/180}$ und σ_2) und dem Verlauf der zuletzt genannten (σ_B und s_h). Während mit zunehmendem Zusatz die Größen $H_{5/66,\,6/180}$ und σ_2 dauernd ansteigen, fallen die Größen σ_B und s_h bei den höchsten Zusätzen ab. Da σ_2 den Verformungswiderstand nach geringen Verformungen, σ_B und s_h den Verformungswiderstand nach großen Verformungen messen, erklärt sich der abweichende Verlauf der Kurven dadurch, daß die Verfestigungsfähigkeit mit wachsendem Zusatz bei hohen Gehalten des Zusatzes von großen Werten zu kleineren übergeht. Der Einfluß der Zunahme des Verformungswiderstandes nach kleinen Verformungen auf den Verformungswiderstand nach großen Verformungen wird also durch die Abnahme der Verfestigungsfähigkeit umgedreht.

Die Verfestigungsfähigkeit hätte also, außer durch die Bruchdehnung $\delta_{[12,5]}$ und die gleichmäßige Dehnung δ_g bzw. gleichmäßige Querschnittverminderung q_g, durch den relativen Unterschied $\sigma_B - \sigma_2$ gemessen werden können. Der gleichartige Verlauf aller dieser Größen zeigt auch, daß $\delta_{[12,5]}$ und q_g wirklich Maßstäbe für die Verfestigungsfähigkeit und nicht für die Formänderungsfähigkeit sind (s. w. u.).

Die Bruchdehnung $\delta_{[12,5]}$ und die gleichmäßige Querschnittverminderung q_g verlaufen in allen Fällen ganz ähnlich. Da die Bruchdehnung zum größten Teil aus der gleichmäßigen Dehnung besteht, ist dies ja zu erwarten. Jedoch ist die gefundene Übereinstimmung insofern wichtig, als bei verhältnismäßig kurzen Probestäben, wie sie zu Prüfungen in der Praxis verwendet werden, häufig keine wirklich gleichmäßige, sondern eine konische Dehnung beobachtet worden ist[1]). Eine solche allmähliche Verjüngung ist demnach bei hoch schmelzenden Stoffen lediglich als Einfluß des Stabkopfes anzusprechen. Bei den untersuchten Drähten war, wie schon in Abschnitt II ausführlich besprochen ist, die Querschnittabnahme eines großen Stabteiles sehr gleichmäßig. Betont sei auch, daß die mikroskopisch gemessene und die aus den Verlängerungen bestimmte gleichmäßige Querschnittverminderung nur in wenigen Fällen um mehr als 2 Querschnitthundertteile voneinander abwichen. Die Bruchdehnung war bei Stäben, die mehr als 70% einschnürten, i. M. um 8,5 Dehnungshundertteile (zwischen 5 und 11,5) größer als die gleichmäßige Dehnung, so daß die Größe der gleichmäßigen Dehnung auch einen Anhalt für die Größe der Bruchdehnung bietet.

Der gleichartige Verlauf zwischen der Härte $H_{5/66,\,6/180}$ und der Streckgrenze — wenn wir σ_2 der Einfachheit halber auch als Anhalt für die Streckgrenze ansehen — deutet darauf hin, daß der mittlere Verformungswiderstand, der durch die Härte gemessen wird, nicht bei hohen, sondern bei ziemlich geringen Verformungen liegt[2]). Auch bei den Untersuchungen von

---

[1]) Martens, A.: Handbuch der Materialienkunde Bd. 1. Berlin 1898. — Sachs, G.: Ber. Werkstoffausschuß V. d. Eisenhüttenleute 1925. Nr. 58.

[2]) Vgl. auch P. Ludwik: Z. Metallkunde Bd. 14, S. 101—110. 1922. Die Härte $H_{5/66,\,6/180}$ entspricht der Brinellhärte bei einer Belastung von 250 kg mit einer 10-mm-Kugel, also bei der geringen Härte von Silber etwa dem Vorschlag des Deutschen Normenausschusses. Es wäre von Wert, zu erfahren, ob die Härte bei

Digitized by Google

A. Kürth[1]) hat sich zwischen der Streckgrenze und der Härte eine einfachere Beziehung als zwischen der Festigkeit und der Härte ergeben. Für den hier verfolgten Zweck wichtig ist dann die sich hieraus ergebende Folgerung, daß auch das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_B}$ als Maßstab für die Verfestigungsfähigkeit eines Stoffes genommen werden kann. Bei einigen hier untersuchten Legierungsreihen zeigen auch die Legierungen mit großer Dehnung große Werte von $\frac{\sigma_B}{H_B}$ und die Legierungen mit geringer Dehnung geringe Werte $\frac{\sigma_B}{H_B}$ auf. Zwischen Festigkeit, Härte und Dehnung eines Stoffes scheinen demnach u. U. einfache Zusammenhänge zu bestehen. Solche einfachen Beziehungen sind jedoch nur bei ausgeglühten Legierungen im Grundzustande[2]) zu erwarten, da durch Kaltverformung die Dehnung in weit höherem Maße als das Verhältnis $\frac{\sigma_B}{H_B}$ beeinflußt wird[3]).

Wie schon in Abschnitt V besprochen, nimmt die Bruchquerschnitt-Verminderung ψ in allen untersuchten Legierungsreihen mit wachsendem Zusatz ab. In den Systemen Ag-Mg und Ag-Al läuft sie der Verdrillungszahl parallel, die bisher unangezweifelt einen Maßstab für die Formänderungsfähigkeit des Stoffes darstellte. Die Dehnung verändert sich dagegen, wie besprochen, in einer höchst eigenartigen Weise. Als Maßstab für die Formänderungsfähigkeit eines Stoffes scheidet die Dehnung jedenfalls nach den vorliegenden Untersuchungen völlig aus. Dies geht auch schon daraus hervor, daß man infolge des Zusammenhanges mit der gleichmäßigen Dehnung die Bruchdehnung — ebenso wie die Festigkeit — mit guter Annäherung bestimmen kann, ohne dabei den Probestab zu zerreißen[4]). Der praktische Wert der Bruchdehnung für die Kennzeichnung der Formänderungsfähigkeit beruht lediglich darauf, daß Kaltverformung und in einigen Fällen Legierungszusätze — z. B. Kohlenstoff bei Stählen — die Dehnung in gleichem Sinne wie die Formänderungsfähigkeit beeinflussen.

Ein hoher Wert der Bruchdehnung, d. h. eine hohe Verfestigungsfähigkeit, scheint von Bedeutung für die Verarbeitung der Stoffe durch Ziehen — sowohl für Formziehen als auch für Drahtziehen — zu sein. Die Tiefungsprobe (Erichsenprobe) an Blechen läßt sich als ein Zugversuch an verwickelt geformten Stäben auffassen, so daß die Ziehtiefe der Dehnung beim gewöhnlichen Zugversuche entsprechen muß[5]). Anderseits dürfte aber eine hohe Verfestigungsfähigkeit die Neigung zum spontanen Aufreißen gezogenen Materials (season-cracking), d. h. die Entstehung hoher innerer Spannungen (Reckspannungen) zwischen verschieden stark verformten Teilen des Stoffes begünstigen.

Die wahre Zerreißspannung s_z mißt den Trennungswiderstand des Stoffes. Daß diese Größe keinen wirklichen Schluß auf die Kohäsionskräfte des Stoffes zuläßt, ist vielfach erörtert worden[6]).

---

sehr hohen Belastungen, also etwa die dem Eindrücken der Kugel bis zur Hälfte entsprechende Grenzhärte (Norbury, A. L.: J. Inst. Metals Bd. 29, S. 409—422, 423—444. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 15, S. 307—309. 1923; Bd. 16, S. 30—31. 1924) in einfacherer Beziehung zur Streckgrenze oder zur Festigkeit ausgeglühten Materials steht. Im übrigen sei betont, daß die Belastung hier wegen der Einfachheit der Versuchsdurchführung auf einem willkürlichen Wert konstant gehalten wurde und daher quantitativen Beziehungen nicht nachgegangen worden ist.

[1]) Forsch.-Arb. V. d. I. Heft 65—66, S. 63—104. 1909. [2]) Siehe Abschnitt I.

[3]) Z. B. Goerens, P.: Ferrum Bd. 10, S. 65—81. 1912/13, 112—121, 137—151; vgl. Stahleisen Bd. 33, S. 438—444. 1913; W. Müller, Forsch.-Arb. V. d. I. Heft 211. 1918; F. Körber u. J. H. Wieland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 3, 1, S. 57—87. 1921; vgl. Z. Metallkunde Bd. 14, S. 207—211. 1923.

[4]) Ludwik, P.: Z. V. d. I. Bd. 68, S. 212—214. 1924.

[5]) Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 41, S. 25 u. 26. 1923.

[6]) Griffith, A. A.: Phil. Trans. Bd. 221 A, S. 163—198. 1921. — Polanyi, M.: Z. Phys. Bd. 7, S. 323—327. 1921. — Smekal, A.: Naturwissensch. Bd. 10, S. 799—804. 1922.

Digitized by Google

Immerhin erscheint sie — trotz der ungleichmäßigen Spannungsverhältnisse in der Einschnürung — für die Erkenntnis der Bedingungen, unter denen Zugspannungen eine Trennung der Teilchen hervorbringen, von Wert; und es ist zu erwarten, daß eine Erhöhung des Wertes s_z auch eine allgemeine Erhöhung des Trennungswiderstandes anzeigt.

Zusammenfassung.

Es werden die Festigkeitseigenschaften und Struktur einiger binärer, silberreicher Mischkristalle ermittelt, wobei besonders die Bedingungen für die Kennzeichnung mechanischer Eigenschaften und deren Veränderung durch Mischkristallbildung untersucht werden.

1. An Hand der Abhängigkeit der Härte kaltverformter Legierungen von der Glühtemperatur wird ein Grundzustand definiert als ein Zustand, bei dem die Vorgeschichte des Stoffes praktisch ausgeschaltet ist. Der für Glühungen zur Beseitigung vorangegangener Kaltverformungen in Frage kommende Temperaturbereich wird durch Zusätze, die in fester Lösung aufgenommen werden, meist eingeengt, da diese die Rekristallisationstemperatur erhöhen und bisweilen die Temperatur beginnender Kornvergröberung herabsetzen.

2. Die Festlegung aller bei einem gewöhnlichen Zerreißversuch meßbaren Größen gestattet angenähert die Konstruktion der Kurve „wahre Spannung-Querschnittverminderung" und die Ermittlung der Zerreißspannung. Als mechanische „Grundeigenschaften" werden angesehen:

Verformungswiderstand,	Formänderungsfähigkeit und
Trennungswiderstand,	Verfestigungsfähigkeit.

3. Reines Silber beginnt nach starken Kaltverformungen bei $\sim 100\,^\circ$ C (30 min) zu erweichen und erreicht nach Glühungen bei 500—700 ° C eine Härte von $H_{5/66,\,6/180} = 25$ kg/qmm, eine Festigkeit von $\sigma_B = 12$—13 kg/qmm, eine Dehnung von $\delta_{[12,5]} = 45$—50% und eine Bruchquerschnittverminderung von $\psi \sim 90\%$.

4. Bezüglich der Mischkristallgrenzen ergeben sich aus der Struktur und den Festigkeitseigenschaften der Legierungen folgende neue Erkenntnisse:

a) Im System Ag-Mg erfährt das silberreiche Mischkristallgebiet bis zur Verbindung Mg-Ag keine Unterbrechung; die zwischen 71,85 und 62,6 Atomhundertteilen Ag vermutete Eutektikale besteht nicht.

b) Im System Ag-Al liegt die Sättigungsgrenze bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 5,2 und 5,7 Gewichthundertteilen Al.

c) Im System Ag-Zn erstreckt sich das Mischkristallgebiet bei Raumtemperatur mindestens bis 20,4 Gewichthundertteilen Zn.

5. Ähnlichkeit im Zustandschaubild der untersuchten Legierungsreihen äußert sich auch in einer Ähnlichkeit im mechanischen Verhalten. Bei analogen Verlauf der Schmelzkurven ist die härtende Wirkung einer bestimmten Zusatzmenge um so größer, je stärker die Schmelzpunktveränderung und je breiter das Schmelzintervall ist.

Durch Legierungszusätze, die in feste Lösung gehen, werden:

a) der Verformungswiderstand, insbesondere die Härte, meist heraufgesetzt;

b) die Formänderungsfähigkeit herabgesetzt, und zwar um so stärker, je stärker der Verformungswiderstand heraufgesetzt wird;

c) der Trennungswiderstand ähnlich wie die Festigkeit, jedoch nur in geringen Grenzen verändert;

d) die Dehnung häufig erhöht.

Digitized by Google

6. Für die Kennzeichnung mechanischer Eigenschaften folgt aus den Versuchen, daß die Formänderungsfähigkeit nicht durch die Dehnung, sondern nur durch die Bruchquerschnittverminderung, Verdrillungszahl usw. meßbar ist. Die Dehnung mißt dagegen die Verfestigungsfähigkeit des Stoffes.

Die Verfestigungsfrage vom Standpunkt der Röntgenforschung.

I. Der Mechanismus der Verformung kristalliner Medien und seine Kennzeichnung im Röntgenbild*).

Von E. Schiebold**).

Einleitung.

Die technologische Verarbeitungsmöglichkeit der Metalle durch Hämmern, Schmieden, Walzen, Pressen, Ziehen usw. ist im wesentlichen bedingt durch die hierbei eintretende plastische Deformation. Gewöhnlich wird sie nach E. Heyn als „Reckung" bezeichnet[1]) und eine „Warmreckung" oder „Kaltreckung" unterschieden, je nachdem eine gleichzeitige Rekristallisation eintritt oder nicht. Nur die „Kaltreckung" führt zu einer Veränderung der technischen Eigenschaften der Metalle, die im allgemeinen als eine Verfestigung in Erscheinung tritt. Es ändern sich hierbei nicht nur die mechanischen, sondern auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften, soweit sie durch eine Zunahme der freien und gesamten Energie des Metalles beeinflußt werden. Während die früheren Untersuchungen in der Hauptsache auf die Wirkung der Kaltreckung in Kristallhaufwerken Bezug nehmen, enthalten die neueren Arbeiten das Studium der Verformung von Einzelkristallen für die grundsätzliche Frage der Veränderungen des Raumgitters durch die Kaltreckung und bieten eine lohnende Aufgabe, die durch die schönen Untersuchungen von M. Polanyi, H. Mark und E. Schmid[2,24]) und anderer Mitarbeiter sowie H. C. H. Carpenter und F. Elam[3]), J. Czochralski[4]) u. a. an einer Anzahl reiner Metalle mit Erfolg einer Lösung nähergebracht wurde.

Die außerordentliche Bedeutung der inneren Vorgänge bei der Formänderung der Metalle und anderer technischen Baustoffe ist schon frühzeitig erkannt und von zahlreichen Forschern zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht worden. So sind eine Anzahl Theorien der Kaltreckung (Verfestigungshypothesen) entstanden, die durch die Namen Tammann, Lehmann, v. Moellendorff und Czochralski, Koerber, Polanyi, Mark und Schmid, Groß, Beilby und Rosenhain, Smits, Joffé u. a. vertreten werden. Es scheint aber, als ob durch die oft sehr einseitige Darstellung, durch Überschätzung des hypothetischen Vorstellungsinhaltes und die z. T. nicht einwandfreie und widerspruchslose Deutung der Versuchsergebnisse sowie durch Mißverständnisse infolge nicht eindeutiger Definitionen erhebliche Widersprüche zwischen den einzelnen Vorstellungen entstanden seien, die einer Klärung bedürfen. Es ist das Ziel des Vortrags, diese Auseinandersetzung vom Standpunkt der Röntgenstrahlenforschung zu versuchen, da gerade die Ergebnisse von Röntgenaufnahmen von verschiedenen Forschern als sicherste und einwandfreieste Bestätigung ihrer Theorie angesehen werden, ohne daß bei der Beurteilung der Aufnahmen die Grenzen der Röntgenverfahren genügend berücksichtigt wurden. Es sollen im vorliegenden hauptsächlich die geometrischen strukturellen Vorstellungen geprüft

*) Original: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 417, 462. 1924.

**) Für mancherlei Anregungen im Verlaufe der Bearbeitung des Themas bin ich Herrn Prof. W. v. Moellendorff und Herrn Dr.-Ing. G. Sachs zu Dank verpflichtet. Ferner danke ich Herrn Geh. Rat Prof. Dr. F. Rinne auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung einer Anzahl Diapositive. In dem vorliegenden Neudruck wurden einige Abbildungen durch bessere ersetzt und verschiedene Berichtigungen und Ergänzungen in Anmerkungen vorgenommen.

Digitized by Google

werden, da allein diese mit dem in Rede stehenden Verfahren leicht nachprüfbar sind; bezüglich der Kritik des physikalisch-chemischen Vorstellungsinhaltes muß hier auf die einschlägigen Darstellungen der Verfestigungstheorien von Fränkel[5]) sowie von Polanyi und Masing[6]) hingewiesen werden.

Allgemeine Begriffsbestimmung.

Vor näherem Eingehen auf das eigentliche Thema müßte zunächst eine genaue Definition des Vorstellungsinhaltes versucht werden, der von den verschiedenen Forschern unter den Ausdrücken: dauernde Deformation (Tammann), Recken (Heyn), Umbildung, Plastizierung, überelastische Verformung (Mügge), Fließen, zähes Fließen (da Andrade), Verlagerung (Czochralski), bildsame Verformung (Koerber) mit dem Zusatz „warm" oder „kalt" verstanden wird. Schon aus dieser kurzen Zusammenstellung ist aber zu ersehen, daß ein einziger Ausdruck die zugrunde liegenden Begriffe schwerlich eindeutig oder gar erschöpfend charakterisieren kann. Es soll deshalb im folgenden der „Vorgang", der in Metallen nach Überschreitung der Elastizitätsgrenze eintritt, als „plastische Verformung" mit dem Zusatze „warm" oder „kalt" bezeichnet werden, je nachdem gleichzeitige merkliche Rekristallisation eintritt oder nicht. Das eigentliche „Wesen" des Vorganges dürfte vielleicht noch am besten durch den Ausdruck „Lagenänderung" charakterisiert sein, in dem Sinne einer Bewegung von Raumgitterbereichen als starrer Körper und ihrer Verzerrung. Für den mechanischen „Effekt" der „plastischen Kaltverformung" soll der Ausdruck „Verfestigung" beibehalten werden, obgleich ihm, wie dem im gleichen Sinne gebrauchten Ausdruck „Härtung", der eindeutige Hinweis auf den ursächlichen Zusammenhang fehlt, da ähnliche Wirkungen auch durch Legieren oder Wärmebehandlung zustande kommen können, vgl. J. Czochralski[31]).

Allgemeines über die „Lagenänderung" von Raumgitterbereichen.

Analyse bzw. Synthese der Lagenänderung. Die allgemeinste Lagenänderung (L) des Kristallgitters besteht aus einer Bewegung (B) von Gitterbereichen als starren Körperchen und aus deren Verzerrung (Z). Die Bewegung (B) der Gitterbereiche (bzw. ihrer Schwerpunkte) setzt sich aus Gleitungen (Translationen B_T) und Drehungen (Rotationen B_R) im Verein mit den entsprechenden Komponenten der Verzerrung zu einer Raumkurve zusammen. (In symbolischer Schreibweise: $L = B + Z$, $B = B_T + B_R$). Die Verzerrung selbst soll an dieser Stelle nicht weiter analysiert werden, auch über den Grad der Verzerrung werde ich zunächst keine bestimmten Aussagen machen, um nach Möglichkeit alle bestehenden Theorien der „Kaltverformung" in das Schema einzureihen.

Objekt der Lagenänderung. Es soll hier die Berechtigung der Aussage, daß die Gitterbereiche das Objekt der Lagenänderung sind, geprüft werden. Zunächst denkt man, wenn von einer Lagenänderung die Rede ist, an eine Ortsveränderung der Teilchen des Raumgitters, also der Atome (Atomkerne und Elektronen) bzw. Ionen, Atomgruppen (Radikale), Moleküle (z. B. bei organischen Kristallen). Versuchen wir aber, eine Lagenänderung im Kristallgitter durch die Bahnen der Atome festzulegen, so bietet schon der einfachste Fall bedeutende Schwierigkeiten und setzt Kenntnisse der Atommechanik voraus, die wir zur Zeit noch nicht in genügendem Maße besitzen. Wir umgehen diese Schwierigkeiten in einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Weise, wenn wir, zumal im Hinblick auf die beabsichtigte Prüfung, mit den zur Zeit schärfsten wissenschaftlichen Hilfsmitteln die Lagenänderung von zusammengesetzten Gebilden untersuchen. Das kleinste Gebilde ist der primitive Elementarkörper (kleinster Bereich der Nichtidentität), aus dessen paralleler räumlicher Aneinanderreihung das „Raumgitter" im ungestörten Zustand aufgebaut ist. Die allgemeinste Lagen-

Digitized by Google

änderung des Elementarkörpers ist wiederum eine Bewegung und Verzerrung. Eine Analyse der Verzerrung soll an anderer Stelle infolge ihrer besonderen Wichtigkeit ausführlich versucht werden. Für die Analyse der Bewegung können wir nach Abzug der Verzerrungen die Elementarkörper als starre Körperchen ansehen und zur Vereinfachung in gewissen Fällen durch einen materiellen Punkt (Anfangspunkt, Schwerpunkt) ersetzen. Zur Untersuchung der relativen Lagenänderung müssen wir aber mindestens zwei Elementarkörper, also einen Gitterbereich betrachten, womit die obige Annahme gerechtfertigt ist. Die Erfahrung zeigt, daß wir es bei Lagenänderungen in Raumgittern meistens mit größeren Komplexen zu tun haben.

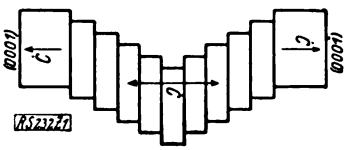


Abb. 1. Reine Translation am Eiskristall nach O. Mügge. Gleitebene $T = (0001)$ (hexagonale Basisfläche), Gleitrichtung $\perp c$ (c = hexagonale Achse).

Arten der Lagenänderung im eigentlichen Kristall. Es lassen sich grundsätzlich zwei Arten der Lagenänderung unterscheiden: 1. die kristallgeometrische, 2. die nicht kristallgeometrische „banale" Lagenänderung. Die kristallgeometrische Lagenänderung ist durch kristallstrukturelle Beschränkung der Bewegungs- und Verzerrungselemente ausgezeichnet. Die Gleitung erfolgt in kristallographischen Ebenen (T) und Richtungen (t) um quantenmäßige Beträge (ds)*) (Einschnappen der Atome in neue Gleichgewichtslagen), die Drehung um kristallographische Richtungen mit quantenhaften Winkelbeträgen ($d\alpha$). Die Bahnkurve eines materiellen Teilchens ist unstetig (Tammann). Auch bei der kristallgeometrischen Bewegung ist eine vorübergehende (instabile) Verzerrung aus Kontinuitätsgründen wahrscheinlich, deren Elemente wiederum kristallographisch und quantenmäßig anzunehmen wären. Nach der kristallgeometrischen Lagenänderung befindet sich jedenfalls das Gitter in gleichem bzw. spiegelbildlichem Zustand wie vorher, man ist durch nichts gehindert, eine unversehrte Struktur anzunehmen. Sonderfälle der rein kristallographischen Bewegung sind a) die quantenmäßige Translation starrer Gitterteile längs kristallographischen Ebenen und Richtungen (gegebenenfalls verbunden mit Drehung des ganzen Kristalls gegen ein festes Bezugssystem), b) die kristallgeometrische Drehung von starren Elementarkörpern an Ort und Stelle um bestimmte, einer Zwillingsgleitung (einfache Schiebung) äquivalente Winkel. Erstere ist die von E. Reusch[7]) (1867) entdeckte und später von O. Mügge[8])[9]) ausführlich auch an Metallen untersuchte „reine Translation" (vgl. Abb. 1), letztere die ebenfalls von E. Reusch (1867) zuerst am Kalkspat ausgeführte künstliche (mechanische) Zwillingsbildung, welche durch Baumhauer[10]), Tschermak[11]), Johnsen[12]) und besonders O. Mügge[13]) an zahlreichen anderen Mineralien und auch Metallen studiert wurde. Th. Liebisch[14]) hat (1887) nachgewiesen, daß diese Deformationsart mit derjenigen „homogenen Deformation" identisch ist, welche in der Mechanik und Elastizitätslehre als „einfache" Schiebung bezeichnet wird. Die einfache Schiebung bei Kalkspat stellt Abb. 2 und 3 symbolisch dar.

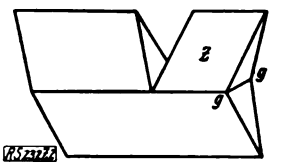


Abb. 2. Zwillingsgleitung des Kalkspates nach dem Verfahren von Baumhauer.

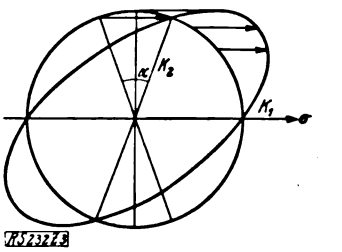


Abb. 3. Schema der Deformation einer Kalkspatkugel durch mechanische Zwillingsgleitung. K_1 = Gleitfläche I. Kreisschnittebene, K_2 = II. Kreisschnittebene, σ = Gleitrichtung, $\alpha = 2(90 - \varphi_1)$, wenn der Höchstwert des Drehungswinkels $2\varphi_1 = \sphericalangle (K_1 K_1)$ ist.

Vorausgesetzt, daß der durchleuchtete Teil des Kristalles klein genug ist gegenüber dessen Abmessungen, so bewirkt die reine Translation keine geometrische Veränderung der Röntgenbilder. Die mechanische Zwillingsbildung äußert sich in einer charakteristischen Erhöhung der

*) D. h. Beträge, die einer Deckschiebung des Gitters entsprechen.

Digitized by Google

Symmetrie der Röntgenbilder bzw. in einer Intensitätsabnahme infolge der Ausbildung hohler Kanäle [Rose (1869)[15]] beim Zusammenwirken mehrerer Schiebungen.

Nicht kristallographische Lagenänderung.

Die nicht kristallographische (banale) Lagenänderung (v. Moellendorff und Czochralski)[16]) sei hier definiert durch nicht kristallstrukturell und quantenhaft festgelegte Bewegungs- und Verzerrungselemente. Sowohl Gleitrichtung wie Drehachse, Gleitbetrag und Drehwinkel sind beliebig; die Bahnkurve eines materiellen Teilchens wäre stetig wie in einer viskosen Flüssigkeit. Vorausgesetzt, daß die Bezeichnung kristallographische „Flächen" und „Richtungen" für die gekrümmten Flächen und Gitterlinien, in welche die Netzebenen und Gittergeraden bei Verzerrung der Elementarkörper übergehen, einen Sinn hat, ist eine rein „banale" Lagenänderung von Gitterbereichen im Einzelkristall nicht gut vorstellbar. Da sie eine allgemeine Schwächung und allseitige Verbreiterung mit Verwischung der Begrenzungen der Interferenzflecken hervorrufen würde, ist sie mit dem Röntgenversuch nicht verträglich, der einen ausgesprochenen Richtungseffekt (Röntgenasterismus) bekundet.

Da somit sowohl die „rein kristallgeometrische" wie die rein „banale" Lagenänderung im Widerspruch zum Röntgenversuch stehen, so bleibt nur die Kombination beider Grenztypen zur Erörterung übrig. Unter den möglichen Kombinationen stimmt die von M. Polanyi[17]) als „Biegegleitung" bezeichnete am besten mit der Erfahrung überein. Zuerst hat O. Mügge[18, 19]) die Plastizität der Kristalle auf Translationen von dünnen Lamellen längs einer kristallographischen Ebene (T) und Richtung (t) mit gleichzeitiger Biegung um eine Achse (f) $\perp t$ in der Fläche T zurückgeführt. Beim hexagonalen Eiskristall liegen Gleitrichtung und Biegungsachse, wie in Abb. 4 angegeben, so daß die hexagonale Achse in den einzelnen Kristallteilen verschiedene Neigung besitzt. Gemäß obigem Schema der Längenänderungen bezeichnet man hier die Biegegleitung als eine Lagenänderung aus Bewegung und Verzerrung, bei welcher eine Gleitung von Kristallbereichen längs kristallographischer Flächen und Richtungen und eine Drehung um kristallographische Achsen mit einem beliebigen Gleitbetrag und Drehwinkel mit einer um eine Größenordnung kleineren Verzerrung verbunden ist. Im Lauebild würde sich die Biegegleitung durch eine charakteristische streifenförmige Auseinanderzerrung der Interferenzflecke kenntlich machen (Röntgenasterismus), die nach der jeweiligen Lage der Biegung (Drehachse) zur Primärstrahlrichtung ihr Aussehen ändert, was in Übereinstimmung mit dem Röntgenversuch steht*).

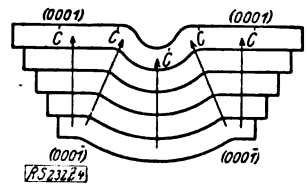


Abb. 4. Translation und Drehung „Biegegleitung" am hexagonalen Eiskristall nach Mügge. c = hexagonale Achse, T = (0001) Gleitebene, Biegungsachse $\perp c$.

Kennzeichnung der Lagenänderung im Röntgenbild.

1. Verformung von Einzelkristallen.

a) Elastische Verformung des Einzelkristalles.

Es sollen hier die einfachsten Fälle der rein elastischen Dehnungen und Biegung kurz besprochen werden. Die reine Dehnung ändert nichts an der Schärfe der Interferenzpunkte. Im Lauebild erfahren diese Verschiebungen unter Erhaltung des Zonenverbandes, die von der Lage der zugehörigen Netzebenen zur Dehnungsrichtung abhängig sind. Ebenso sind im Dreh-

*) Weitere Kombinationen der kristallgeometrischen und banalen Lagenänderung werden im letzten Abschnitt behandelt werden.

Digitized by Google

kristalldiagramm die Spektren verschoben und die Abstände der Schichtlinien verändert*). Das Aussehen des Diagramms wird also bei rein elastischer Dehnung nicht wesentlich verändert. Anders liegt der Fall bei der elastischen Biegung um eine Achse. Abb. 5 zeigt nach F. Rinne[21]) das Lauebild eines monoklinen Glimmerkristalls nach der Fläche (001); wird das Blättchen um die horizontale zweizählige b-Achse gebogen (Fall der reinen Biegung ohne Drillung), so entsteht das Bild der Abb. 6. Die Interferenzpunkte werden somit in ihrem Aussehen geändert, sie verlieren ihre Schärfe und verbreitern sich in radialer Richtung stark, während eine viel geringere Verbreiterung bzw. sogar eine Verkürzung in der dazu senkrechten Richtung zustande kommt. Die Punkte auf der Biegungsachse ändern ihre Gestalt nur sehr wenig. Wie aus der Abb. 6 ersichtlich ist, bleibt der „Zonenverband" auch bei weitgehender elastischer Verzerrung erhalten.

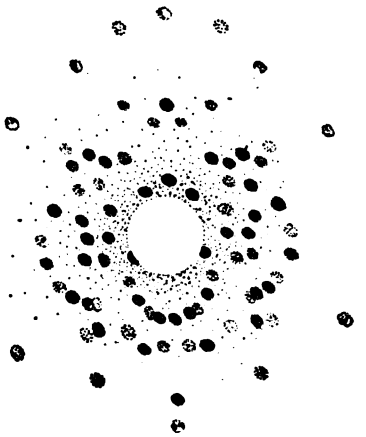


Abb. 5. Muskowit nach (001), *b*-Achse links-rechts, Symmetrieebene ⊥ *b* (vornhinten), Primärstrahl ⊥ (001).

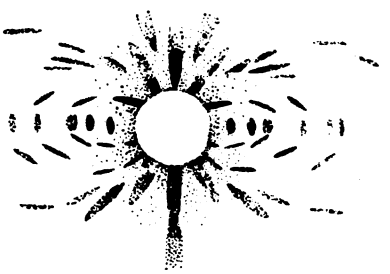


Abb. 6. Muskowit nach (001) um Achse *b* elastisch gebogen. Röntgenastcrismus.

Abb. 5 und 6. Elastische Biegung eines Glimmerblättchens im Lauebild. (Nach F. Rinne.)

b) Plastische Verformung des Einzelkristalles.

Zugversuch. Systematische Laueaufnahmen in fortschreitenden Stufen des Zugversuches hat zuerst J. Czochralski[22]) an Al-Einkristallen gemacht. Wie die der betreffenden Arbeit entnommene Abb. 7 zeigt, ist bei einer bleibenden Dehnung von 1%, die bereits weit über die Elastizitätsgrenze (0,1%) hinausliegt, das Aussehen des Diagramms fast unverändert; die Flecke weisen eine charakteristische Streifung auf, welche auf inhomogene Verzerrungen der einzelnen Kristallpartien hindeuten. Bei stärkerer Dehnung erfahren die Interferenzflecke starke Verbreiterungen in radialer Richtung, sehr viel schwächere in der dazu senkrechten Richtung. Auch bei einer Dehnung von 25% (Bruchdehnung) läßt sich unschwer der ursprüngliche Zonenverband wieder herausfinden. Diese Veränderungen der Zonenkreise in Abb. 7, die durch die Verschiebungen der Interferenzflecke zustande kommen, sind von Czochralski als besonders treffende Beweise für eine weitgehende „Verlagerung" des Raumgitters angesehen worden.

Zugversuche, die der Vortragende an Flachstäben von Al-Kristallen angestellt hat, ergaben im wesentlichen das gleiche Verhalten, die Flecke verbreiterten sich, wie Abb. 8 und 9 zeigen, ungleichförmig. Die Gestaltsveränderung ist bei den einzelnen Flecken sehr verschieden groß, die Flecke liegen angenähert auf Kurven 4. Ordnung, was wiederum darauf hindeutet, daß die Biegung um kristallographische Achsen erfolgt. Röntgenaufnahmen von gedehnten und gedrückten Steinsalzkristallen hat auch A. Joffé[20]) erhalten (vgl. Abb. 10). Röntgenographische Beobachtungen im monochromatischen Licht (Drehkristallverfahren) wurden an Einkristalldrähten von Zinn, Zink und anderen Metallen gelegentlich der schönen Untersuchungen von

*) Durch Auswertung der „elastischen Röntgenbilder" läßt sich ein neues Verfahren zur Bestimmung der elastischen Konstanten eines Kristalls gewinnen, worauf A. Joffé[20]) zuerst hingewiesen hat. Eine Genauigkeit von 1‰ (Präzisionsmessung) wäre ausreichend, da die elastischen Änderungen normalerweise innerhalb der Grenzen von 0,1—0,01% liegen.

Digitized by Google

E. v. Gomperz[23]), H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid[24]) angestellt. Die Drehkristallbilder der flachgedehnten Bandstellen zeigten verhältnismäßig scharfe Spektren, der Vergleich mit den ungedehnten Stellen ergab, daß im flachgedehnten Zinkband die Basisfläche (Gleitfläche) sich parallel zur Zugrichtung einstellt in der Weise, daß eine der sechs diagonalen Nebenachsen in

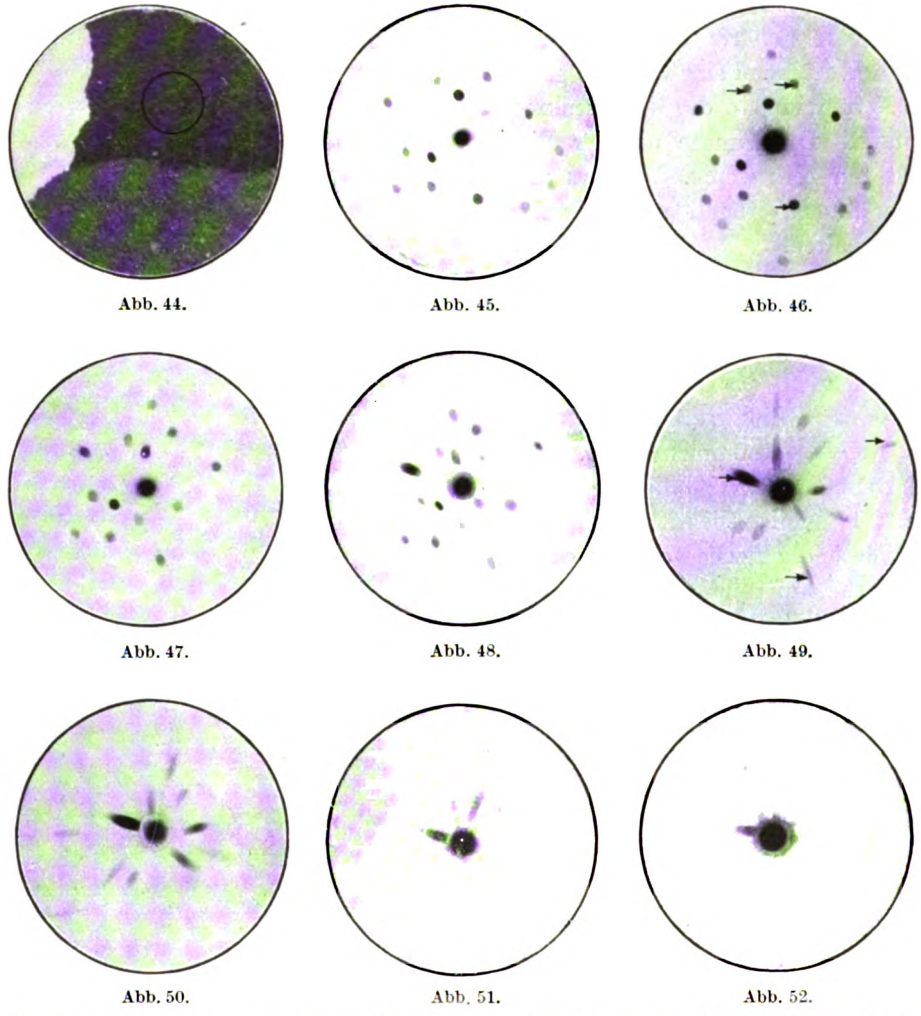


Abb. 44. Abb. 45. Abb. 46.

Abb. 47. Abb. 48. Abb. 49.

Abb. 50. Abb. 51. Abb. 52.

Abb. 7. (Originalarbeit von Czochralski, Abb. 44—52.) Dehnung an Al-Kristallen im Lauebild. Abb. 44 Durchstrahlungsfeld des unbeanspruchten Kristalles, Abb. 45—48 Lauebilder bei verschieden großer Dehnung. (0% in Abb. 45, 1% in Abb. 46, 5% in Abb. 47, 20% in Abb. 48). Abb. 49—52 Lauebilder nach zusätzlicher Walzbeanspruchung (10% in Abb. 49, 25% in Abb. 50, 75% in Abb. 51, 90% in Abb. 52).

die Zugrichtung fällt. Die plastische Verformung des Einzelkristalles durch den Zugversuch führt somit zu einer bestimmten symmetrischen Lage der Kristallelemente.

Biegeversuch. Die plastische Biegung von Einzelkristallen ist besonders häufig an Steinsalzkristallen durch Röntgenaufnahmen studiert worden. Abb. 11 stellt nach F. Rinne[21]) das Lauediagramm einer unverbogenen Steinsalzplatte parallel der Würfelfläche dar, die Abb. 12, 13 und 14 die Diagramme nach einer Verbiegung um eine Würfelachse (Primärstrahl in Abb. 12 senkrecht zur Würfelfläche, in Abb. 13 in Richtung einer Fallinie des Sattels senkrecht zur Biegungsachse und in Abb. 14 nahezu in Richtung der Biegungsachse).

Digitized by Google

Die Röntgenbilder zeigen wiederum die Verzerrung der vorher scharfen Interferenzpunkte in radiale Streifen (Röntgenasterismus), die annähernd nach Kurven 4. Ordnung verlaufen, ähnlich wie sie bei der elastischen Biegung der Glimmerplatte erhalten wurden. Sie beweisen,

Abb. 8. Lauebild eines Al-Kristalles (durch Rekristallisation eines 4 mm dicken Flachstabes entstanden) im schwach gereckten Zustand. Neben schwach verzerrten Punkten treten Streifen als Zeichen stärkerer Lagenänderung auf.

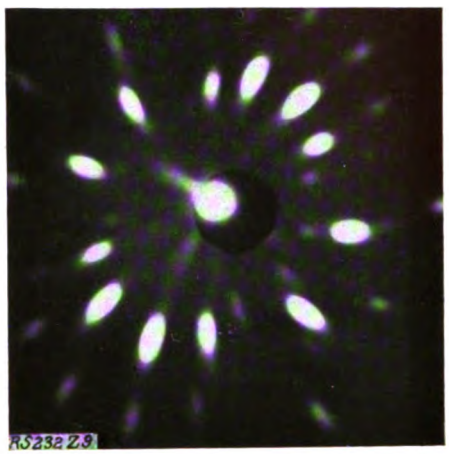


Abb. 9. Lauebild eines Al-Flachstabes (vgl. Abb. 8) nach stärkerer Reckung.

daß die Drehung im Steinsalzkristall stets um kristallographische Richtungen geschieht, die in verschiedener Lage zur Durchstrahlungsrichtung liegen. Die vorher ebene Würfelfläche (001) geht in eine Sattelfläche mit zwei wesentlich verschiedenen Hauptkrümmungsradien in den

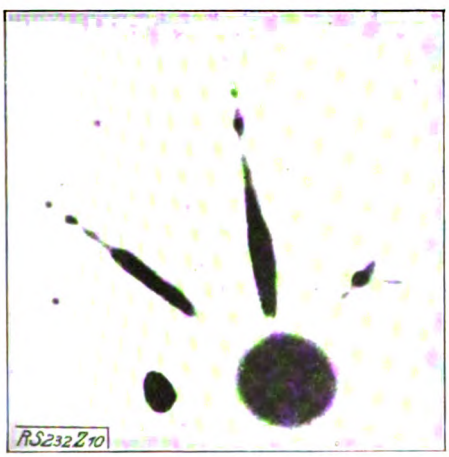


Abb. 10. Lauebild eines gepreßten Steinsalzkristalles nach A. Joffé. Starker Asterismus. Fleck des Rhombendodekaeders (links) sehr wenig verzerrt.

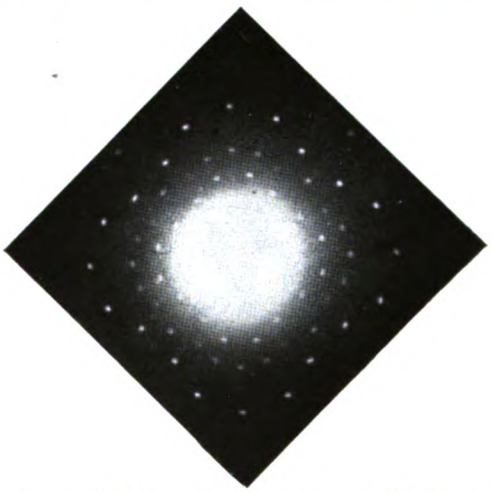


Abb. 11. Lauebild eines Steinsalzkristalles = (001) in unversehrtem Zustand. (Nach F. Rinne.)

Normalebenen (100) und (010) über. Der kleinere Krümmungshalbmesser liegt in Abb. 12 in der Horizontalebene, der größere in der Vertikalebene. In Abb. 13 liegt der größere Halbmesser horizontal, der kleinere vertikal. Die Streifen zeigen mitunter eine deutliche Diskontinuität, die davon rührt, daß der Kristall nicht als Ganzes verformt wird, sondern daß die einzelnen Gitterbereiche verschieden verzerrt werden. Biegeversuche an Steinsalzkristallen, die R. Groß[25])

Digitized by Google

angestellt hat, zeigen ähnliches Verhalten; ebenso die Röntgenbilder von gebogenen Gipskristallen nach J. Czochralski[29]).

Der Walzversuch zeigt an Einkristallen weitgehende Verzerrungen der Interferenzflecke an, die im Endeffekt zu einer charakteristischen Symmetrie führen (vgl. Abb. 15). Abb. 15

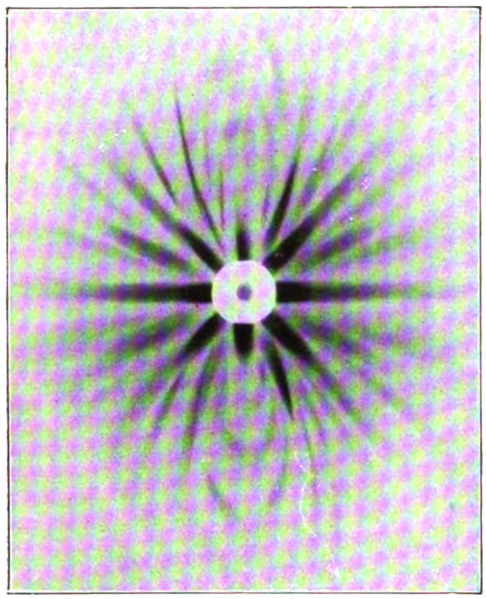


Abb. 12. Lauebild der Kristallplatte (001) (vgl. Abb. 11) nach Biegung um die Richtung [100] (Würfelkante). Primärstrahl ⊥ (001). (Nach F. Rinne.)

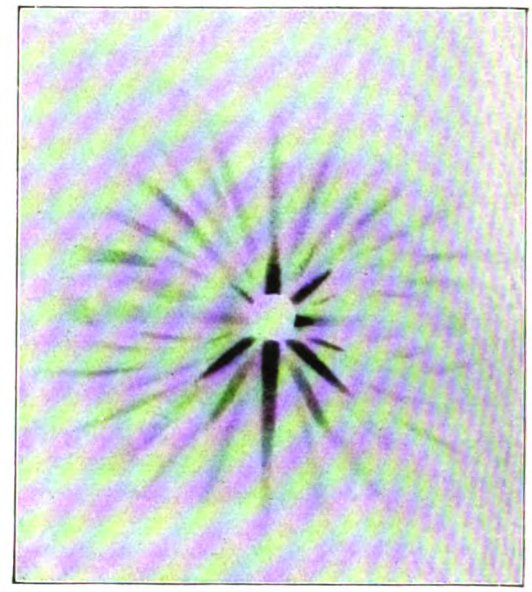


Abb. 13. Lauebild der Kristallplatte (vgl. Abb. 11) nach Biegung um [100]. Primärstrahl in (010) ⊥ zur Biegungsachse. Diskontinuierliche Asterismusbänder. (Nach F. Rinne.)

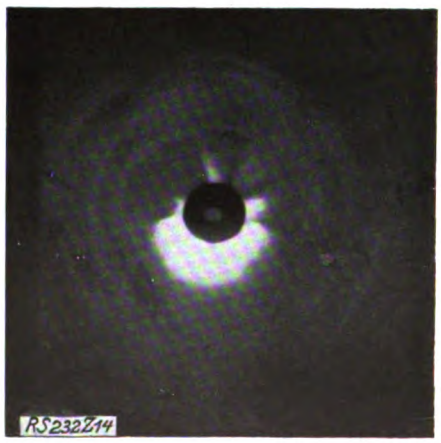


Abb. 14. Lauebild einer um [100] verbogenen Steinsalzplatte nach (001). Primärzahl nahezu in Richtung der Biegungsachse. (Nach F. Rinne.)

gibt nach Körber[26]) und Wever[27]) Lauebilder von gewalztem Aluminiumblech wieder. Bis etwa 1,5% Walzgrad zeigen die Flecke nur wenig Verbreiterung. Erst von 7% an tritt ein ausgesprochener Richtungseffekt entsprechend einer Drehung um die Querrichtung mit geringer Streuung der Drehachse ein. Später bei 25% tritt eine Drehung der Biegungsachsen ein, kenntlich an der veränderten Lage der Strahlensterne.

2. Verformung von Kristallkonglomeraten.

Da die elastische Formänderung von Kristallkonglomeraten im Röntgenbilde bisher nicht systematisch untersucht worden ist, sollen hier nur die überelastischen Formänderungen kurz besprochen werden. Röntgenuntersuchungen über die plastische Dehnung von Metallen sind bisher nur an dünnen Drähten und Blechen durchgeführt worden. Es kommt dabei zur Ausbildung einer „Faserstruktur", d. i. zu einer statistischen Gleichrichtung gewisser Kristallachsen und Ebenen parallel zur Dehnungsrichtung (z. B. Drahtachse). Im übrigen sind die Raumgitterteile der Kriställchen beliebig gegeneinander orientiert. So stellt sich z. B. bei körperzentrierten kubischen Metallen (z. B. Wolfram, α-Eisen, Molybdän) eine Diagonale der Würfel-

Digitized by Google

flächen in die Drahtachse ein, bei flächenzentrierten kubischen Metallen (z. B. Kupfer, Aluminium, Blei) treten nach Mark und Weißenberg[30]) zwei bevorzugte Orientierungen nebeneinander auf, der größere Teil der Kriställchen stellt sich mit einer Raumdiagonalen des Würfels, der kleinere

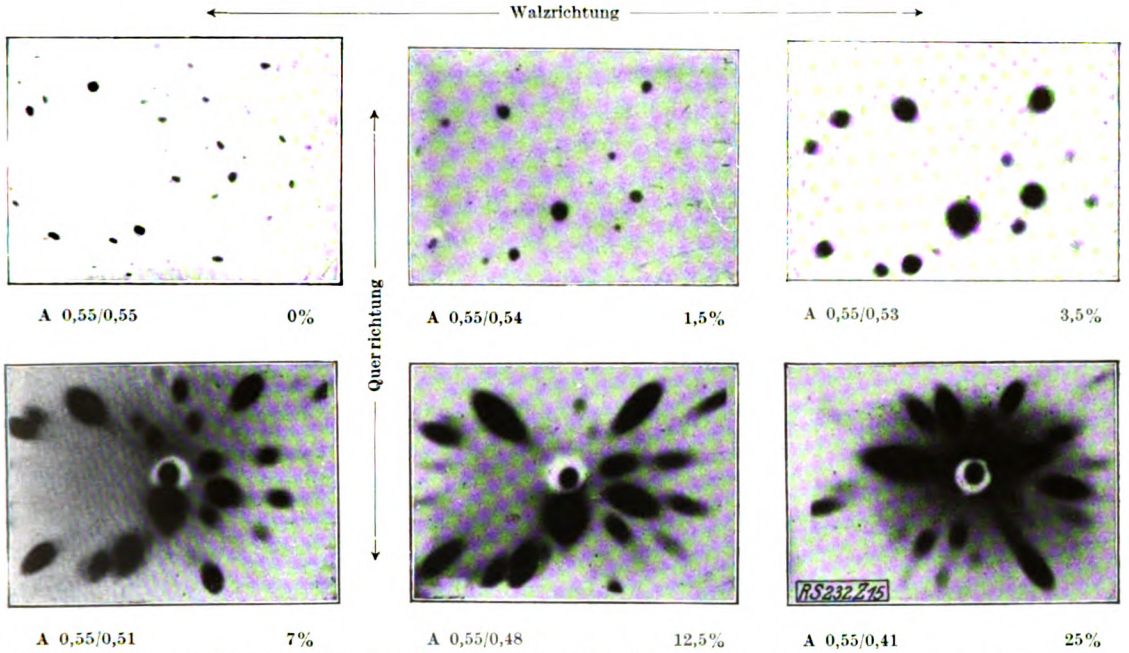


Abb. 15. Tafel 1 nach F. Wever. Über die Walzstruktur kubisch kristallisierender Metalle. Lauebilder eines Al-Kristalles in verschiedenen Walzstufen. Neben Asterismus bei den hohen Walzgraden schwache unregelmäßige Zerstreuung bemerkbar.

Teil mit der Würfelkante in die Dehnungsrichtung ein*). Diese „Einstellung" ist rein statistisch und kann im „Endzustand" rund 5—8° um die exakte Lage schwanken, sie wird um so genauer, je mehr der Verformungsprozeß fortschreitet. Im Debye-Scherrer-Bild ist die „Faserstruk-

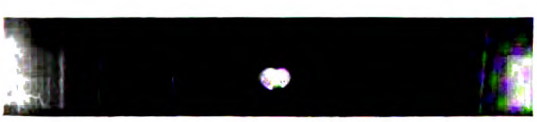


Abb. 16a. Kupferpulver.

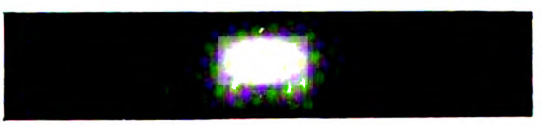


Abb. 16b. Kupferdraht, hart gezogen.

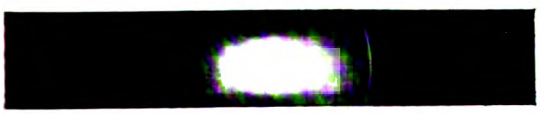


Abb. 16c. Kupferdraht, weich geglüht und bis Bruch gedrillt.

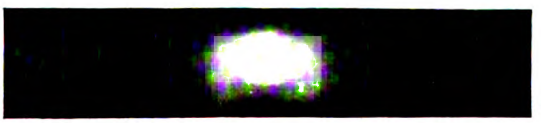


Abb. 16d. Kupferdraht, hart gezogen und bis Bruch gedrillt.

Abb. 16. Debye-Scherrer-Aufnahmen. (Kupfer-*K*-Strahlung.)

tur" dadurch gekennzeichnet, daß sich die vorher gleichmäßig geschwärzten Beugungsringe in Streifen und Punkte aufteilen, entsprechend der statistischen Anisotropie, es entsteht ein „Faserdiagramm". Abb. 16b stellt das Faserdiagramm eines dünnen hart gezogenen Kupferdrahtes bei Einstrahlung senkrecht zur Drahtachse dar, woraus zu ersehen ist, daß neben geordneten Kriställchen auch noch ungeordnete in großer Zahl vorhanden sind, da die Debye-Scherrer-Kreise nicht

*) Neuere Untersuchungen ergaben bei Aluminium nur die eine Faserstruktur nach der Würfeldiagonale. [G. Sachs und E. Schiebold[122]), Die Naturwiss. Jg. 13, S. 964. 1925[122]).]

Digitized by Google

Abb. 17. Lauebild eines tordierten Aluminiumdrahtes. Radiale Kurvenzüge durch Überlagerung zahlreicher Biegungsachsen.

vollständig unterbrochen sind. Bei Durchstrahlung mit polychromatischem Röntgenlicht senkrecht zur Faserachse ordnen sich bei grobem Korn die vorher rings um den Primärstrahl unregelmäßig zerstreuten Interferenzpunkte auf radialen Kurvenzügen (Kurven 4. Ordnung) durch den Primärfleck an, wie das Lauebild, Abb. 17, zeigt. Es entsteht im Verlaufe der Formänderung eine bestimmte Symmetrie des Lauebildes (z. B. ein sechsstrahliger Stern bei Abb. 18), als Kennzeichen der entsprechenden Deformationsstruktur. In Abb. 18 ist die fortschreitende Einrichtung der Kriställchen eines Kupferdrahtes in verschiedenen Ziehstufen nach Lauebildern von Akimasa Ono[28]) gut zu erkennen, die Genauigkeit der Einrichtung ist um so größer, je schmaler die Asterismusstreifen sind und je schärfer die charakteristische Symmetriefigur zum Vorschein kommt. Lauebilder von gedehnten Aluminium-

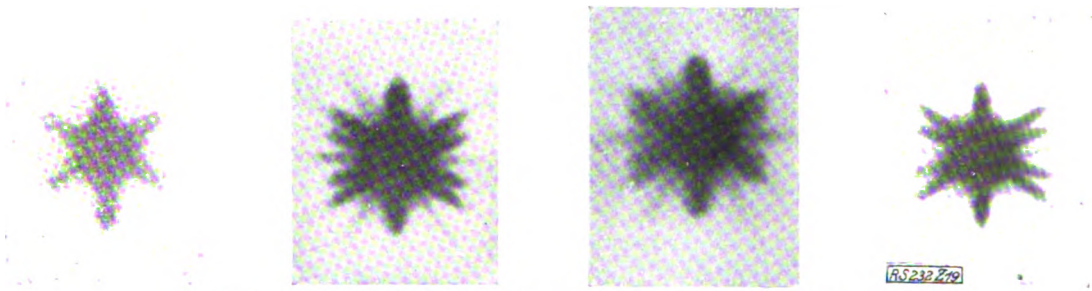


Abb. 18. Lauebilder von Kupferdrähten in verschiedenen Ziehstufen. (Nach A. Ono.)

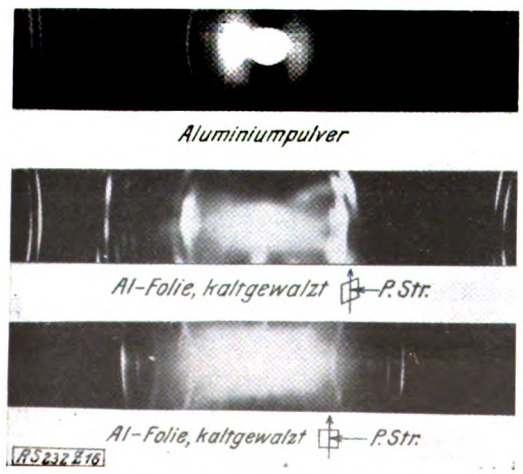


Abb. 19. Aluminiumpulver und Al-Folie.
Abb. 19 b und c. Debye-Scherrer-Bilder einer mittelstark gewalzten Al-Folie (Polykristallin). Faserdiagramm, gekennzeichnet durch unterbrochene Debye-Scherrer-Kreise. Primärstrahlrichtung in Abb. 19 b ⊥ Folienebene und ⊥ Walzrichtung, in Abb. 19 c ∥ Folienebene, ⊥ Walzrichtung. Walzrichtung vertikal. Zum Vergleich in Abb. 19 a Diagramm von Al-Pulver.

blechen hat Czochralski[29]) veröffentlicht, sie zeigen wiederum die typische Asterismusfigur der Deformationsstruktur. Eine Röntgenuntersuchung gedehnter polykristalliner Zinkdrähte durch Polanyi, Mark und Schmid[24]) ergab ebenfalls eine Faserstruktur, aus welcher hervorgeht, daß die Verformung der Kristalle des Konglomerats in ähnlicher Weise wie beim Einzelkristall im isolierten Zustand vor sich geht. Dies beweist auch die prinzipielle Übereinstimmung der Lauebilder von plastisch gedehnten Kristallkonglomeraten und Einzelkristallen.

Walzversuche. Röntgenbilder von gewalzten Metallfolien sind schon in den ersten Anfängen der Röntgenforschung von Hupka[31]) erhalten und vielfach wiederholt worden[32]). Im monochromatischen Röntgenlicht treten Interferenzflecke mit zur Walzrichtung symme-

Digitized by Google

trischer Anordnung auf. Bei wiederholtem Wechsel von Richtung und Gegenrichtung tritt noch, wie z. B. Abb. 19 zeigt, eine Symmetrieebene senkrecht zur Walzrichtung auf. Abb. 19 zeigt das Debye-Scherrer-Bild einer dünnen Al-Folie bei Durchstrahlung senkrecht und parallel zur Folienebene (Walzrichtung in beiden Fällen vertikal). Die Interferenzflecke liegen auf durchbrochenen Debye-Scherrer-Ringen als Kennzeichen einer statistischen Anisotropie der Kristallanordnung, die als „Walzstruktur" bezeichnet wird. Eine systematische Untersuchung dieser Walzstruktur in verschiedenen Walzgraden ergab, daß im stark kalt gewalzten Al-Blech in die Walzebene eine (110)-Ebene (Rhombendodekaederfläche), in die Walzrichtung eine [112]-Richtung mit einer Abweichung bis zu 8° und in die Querrichtung eine [111]-Richtung (diagonale Achse) sich einstellt*). Eine zweite Gruppierung, wobei die Würfelkanten parallel zu den Hauptänderungsrichtungen des Walzvorganges gestellt werden, scheint nach Wever[27]) aufzutreten. Im Lauebild (Abb. 7, 49—52, 14, 23) ergeben sich durch Überlagerung zahlloser monochromatischer Bilder „Streifendiagramme", die dadurch charakterisiert sind, daß die Neigungswinkel der Streifen zur Walzrichtung (in Wirklichkeit die Tangenten an die Kurven 4. Ordnung, welche aber in der Nähe des Nullpunktes fast geradlinig verlaufen) kristallographisch festgelegt sind, was gleichbedeutend mit der Einstellung einer kristallographischen Richtung in die Walzrichtung ist.

Lassen sich aus den Röntgenbildern nähere Schlüsse auf die Art der Lagenänderung ziehen?

Diese Frage ist grundsätzlich zu bejahen. Entgegenstehende Meinungen dürften durch mangelnde Unterscheidung der wesentlichen und unwesentlichen Merkmale der Röntgenbilder und ungenügende Auswertung der Röntgenbilder entstanden sein. Im folgenden seien die wichtigsten Fehlerquellen, welche durch Hervorhebung unwesentlicher Erscheinungen die wesentlichen Merkmale der Kaltformänderung verdecken können, kurz angegeben.

Fehlerquellen, die mit der Lagenänderung selbst verknüpft sind (unwesentliche Merkmale).

Anfangsorientierung. Es scheint ein Widerspruch zu bestehen zwischen der vollständigen Desorientierung der Diagramme bei stark geglühten Proben und den neuerdings immer wieder gemachten Beobachtungen, daß zwischen dem ursprünglichen und rekristallisierten Korn ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht. Bedenkt man aber, daß durch eine kleine ursprüngliche, z. B. rotations-symmetrische Streuung bei einem Korn, das in einem Winkel zum ursprünglichen Korn anwächst, diese Streuung stark vergrößert wird und unter Umständen mehrere Anwachswinkel auftreten, so ist die scheinbare Unregelmäßigkeit der Verteilung der Interferenzpünktchen wohl verständlich. Handelt es sich etwa um die Bestimmung der Anordnung von Kriställchen, z. B. durch einen Orientierungseffekt infolge des Walzvorganges, so ist das Aussehen des Röntgenbildes in hohem Grade von der Anfangsorientierung abhängig. Durch Überlagerung kann unter Umständen der durch nachfolgende Bearbeitung zu erwartende Effekt vollständig verdeckt werden. Abb. 20 stellt Lauebilder von geglühten Aluminiumfolien in verschiedenen Walzstadien nach F. Wever[27]) dar. Das Lauebild (vgl. Abb. 20) der Probe im Ausgangzustand (0% Walzgrad) zeigt an Stelle gänzlich unregelmäßig verteilter Pünktchen einen deutlichen Symmetrieeffekt als Kennzeichen einer teilweisen Gleichorientierung der Kriställchen selbst im geglühten Zustand[34]). Noch bei 30% Walzgrad überlagert dieser Anfangseffekt den durch Ausbildung anders orientierter Strahlensterne gekennzeichneten neuen Walzeffekt. Die Orientierungseffekte können, wie besonders neuere Untersuchungen von Wever[27]), Glocker[33]) und Groß[41]) gezeigt haben, in vielen Fällen erst durch sehr lange andauerndes Glühen des Materials bei hohen Temperaturen so weit zum Verschwinden gebracht werden, daß sie sich im Röntg-

*) Vgl. Lit. [30]) und [122]).

Digitized by Google

genbild nicht mehr nachweisen lassen. Im vorliegenden Fall (vgl. Abb. 15 bzw. Abb. 20) zeigt die Aufteilung des homogen geschwärzten Asterismusstreifens im ersten Bild links oben in regel-

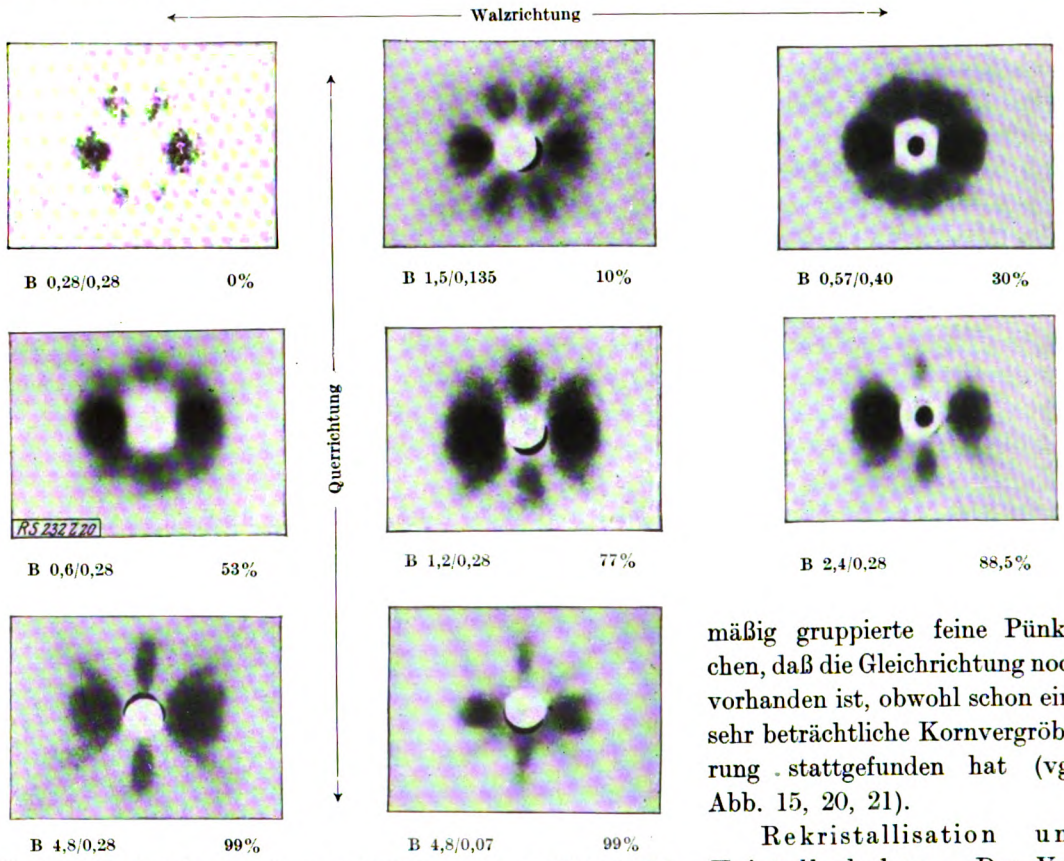


Abb. 20. Einfluß der Anfangsorientierung von Kriställchen in einer geglühten Al-Vielkristallprobe auf das Lauebild. Die Pünktchen (Abbildung links oben) beweisen, daß die statistische Gleichrichtung der Körner trotz beträchtlicher Kornvergröberung noch vorhanden ist. (Nach F. Wever. Mitt. a. d. K.-W.-Inst. f. Eisenf. Bd. 5.)

mäßig gruppierte feine Pünktchen, daß die Gleichrichtung noch vorhanden ist, obwohl schon eine sehr beträchtliche Kornvergröberung stattgefunden hat (vgl. Abb. 15, 20, 21).

Rekristallisation und Kristallerholung. Der Vorgang, den man gewöhnlich als Rekristallisation bezeichnet, ist in Wirklichkeit nach zahlreichen Untersuchungen ein zusammengesetzter und tritt je nach der Schmelztemperatur des Stoffes und wahrscheinlich auch anderen Faktoren unter Umständen bei einem Bruchteil [homologe Temperatur, Ludwik[49])] der Schmelztemperatur, auch unter Zimmertemperatur ein. Der Einfluß der Temperatur auf einen kalt verformten Stoff äußert sich insbesondere in einer umkehrbaren Änderung der Lage, wie oben beschrieben ist, also einer Rückbildung (Ausheilung) oder Neubildung und Vergrößerung des Korns. Dieser Vorgang ist im allgemeinen mit einem Rückgang der Verfestigungswirkung verbunden (Kristallerweichung, Kristallerholung). Bemerkenswert ist vor allem der Fall, daß eine mechanische Erweichung durch Ausheilung des alten Korns eintreten kann [Polanyi[6])]. Nach

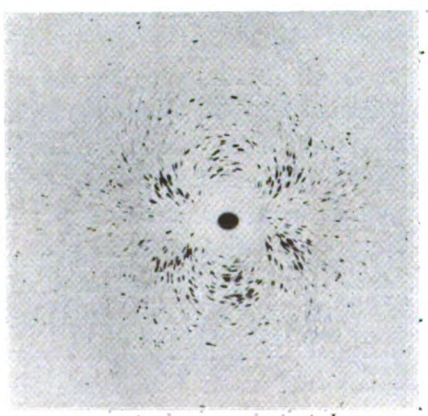
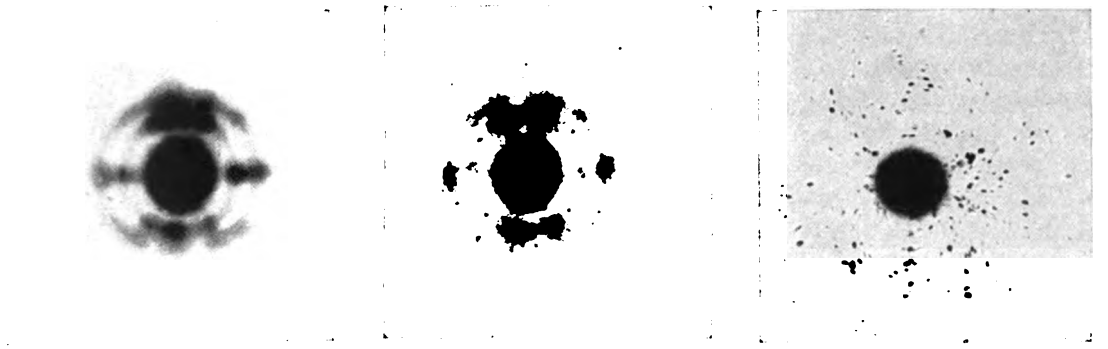


Abb. 21. Lauebild einer gedehnten und später rekristallisierten Al-Vielkristallprobe. Ziehstruktur, vgl. Abb. 18, noch nicht vollständig verschwunden. Gesetzmäßige Orientierung der Körner durch Auftreten von „Zonenkreisen" vorgetäuscht.

Digitized by Google

Sachs[39]) ist dieser Vorgang ein dynamischer und gehorcht den Geschwindigkeitsgesetzen kristalliner Medien. Nun tritt nach Heyn[35]), Czochralski[36]) und zahlreichen anderen Forschern[37]) die Rekristallisation um so früher ein, je höher der Grad der Lagenänderung war. Möglicherweise ist die merkwürdige Erscheinung, daß der Asterismus bei schwacher Rekristallisation (worunter hier der Gesamtvorgang gemeint ist) schärfer wird, dadurch zu erklären, daß zunächst die Stellen stärkster Verlagerung rekristallisieren und die schwach verformten Gitterteile erhalten bleiben, welche scharfe Asterismusstreifen zeigen[41]). Die Neubildung der Kristalle, die sich in völligem Verschwinden des Asterismus bemerkbar macht, tritt erst später ein. Bekanntlich tritt auch bei den mechanischen Eigenschaften ein ähnlicher Effekt auf, da in gewissen Fällen Härte und Festigkeit bei schwachen Anlassen zunächst noch ansteigen, um erst später schroff abzufallen [Geibel[42]), Masing[43]), Sykes[44])]. So zeigt die Abb. 22 am Zinn, daß der kennzeichnende



a) Nach dem Walzen. b) Nach 1tägigem Lagern. c) Nach 18tägigem Lagern.

Abb. 22. Lauebilder von gewalzter Zinnfolie in verschiedenen Stufen der Rekristallisation. (Nach Nishikawa und Asahara.)

Asterismus im Diagramm zunächst an Schärfe zunimmt, um später (vgl. Abb. 22c) einer wirren Punktverteilung Platz zu machen, als Zeichen einer vollständigen Neubildung des Korngefüges.

Unerwartete Rekristallisation kann u. U. zu unzutreffenden Schlußfolgerungen führen. Ein bemerkenswertes Beispiel bietet ein Warmzerreißversuch an Steinsalzkristallen. Während F. Rinne[21]) aus dem Auftreten der nicht verzerrten Punkte neben der Strahlenfigur in Abb. 23 schließt, daß beim Fließkegel ein Mantel über einen nahezu unversehrten Kern hinweggezogen würde, könnte man bei der hohen Temperatur des betreffenden Versuches eher an eine Rekristallisation denken, worauf auch die große Schärfe der Interferenzpunkte hinweist*).

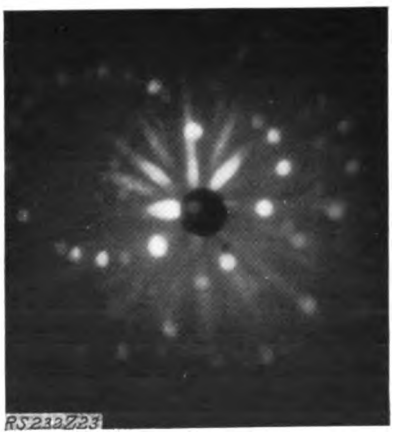


Abb. 23. Lauebild im Fließkegel eines heiß gedehnten Steinsalzkristallstäbchens. Scharfe Interferenzflecke neben diskontinuierlichen Asterismusbändern als Zeichen einer teilweisen Rekristallisation. (Original von F. Rinne.)

Einfluß der Orientierungsänderung für die Untersuchung des Einkristalles. Beim Zugversuch tritt infolge der festen Einspannung der Enden des Kristalles durch die Drehgleitung eine Drehung des verformten Kristallteiles als Ganzes gegenüber dem festen Primärstrahl ein, deren Nichtbeachtung zu falschen Schlüssen führen kann. Die Teilbilder 45—52 der Abb. 7 stellen Lauediagramme von zunächst gedehnten, später gewalzten Aluminium-

*) Diese Vermutung hat sich nach Versuchen des Verf. als richtig erwiesen, wie an anderer Stelle berichtet wird. D. V.

Digitized by Google

kristallproben nach Czochralski dar. Wie das Aussehen der bereits S. 65 besprochenen Diagramme, insbesondere die relativ große Punktschärfe auch bei großen Dehnungen bis 20%, beweist und analoge Versuche von Polanyi und seinen Mitarbeitern[24]) an Zinkkristallen ergeben haben, befinden sich bei der reinen Dehnung nach Durchgang durch die mit der Biegegleitung verbundenen Knickstellen die Gitterbereiche in genügendem Abstand von der Einspannung annähernd einheitlich gegenüber der Anfangsorientierung verdreht und nur in geringem Maße deformiert. Die Verdrehung verursacht, daß die Gleitrichtung immer mehr in die Dehnungsrichtung gelangt, was notwendigerweise eine Änderung der Einfallsrichtung des Primärstrahles zum Kristallgitter hervorruft. Da diese Verdrehung des Kristallgitters in obigem Beispiel nahezu um eine Achse in der Bandebene und senkrecht zum Primärstrahl eingetreten ist, verhalten sich die Flecke des Diagramms genau so, als würde der ganze Kristall gegenüber dem Primärstrahl um einen wachsenden Betrag in der Pfeilrichtung gedreht. Darauf deutet die Verkleinerung der Zonenkreise links vom Primärfleck und die entsprechende Vergrößerung auf der rechten Seite, wobei sich die Interferenzpunkte auf den besprochenen Kurven 4. Ordnung bewegen. Ferner treten charakteristischerweise rechts in den erweiterten Zonenkreisen neue Punkte auf, die allmählich an Intensität zunehmen, als Beweis, daß durch die Drehung eine Vergrößerung des Glanzwinkels der betreffenden Ebene eintrat, die zur Überschreitung der Grenzwellenlänge und Bewegung auf dem ansteigenden Ast der spektralen Intensitätskurve führte. Ähnlich erklärt sich die Schwächung anderer Punkte. Während somit die genannten Diagramme nur eine Bestätigung der Biegegleitung um kristallographische Achsen darstellten, gelangt Czochralski[29]) zu dem Schluß: „Nicht nur deutliche Verzerrungen der Diagrammpunkte kann auch in allen diesen Fällen (z. B. Zugversuch d. Ref.) nachgewiesen werden, sondern darüber hinaus können Reflexionserscheinungen beobachtet werden, die jeder Symmetrie sowie der Rationalität der Indizes ganz und gar widersprechen." Weiterhin: „Die vorliegenden Versuchsergebnisse geben aber dafür (nämlich geringfügige Störungen im Gitteraufbau) keinerlei Anhaltspunkte, im Gegenteil sprechen sie dafür, daß tiefgreifende Veränderungen im Gitteraufbau vorgegangen sind, sofern es angebracht sein dürfte, von einer solchen überhaupt noch zu sprechen" [29]).

Faktoren, die durch den Röntgenversuch bedingt sind.

Die Klarheit der Röntgenbilder und damit die Eindeutigkeit der Aussagen hängen in hohem Maße von der Beschaffenheit der Probe und der Primärstrahlung ab. Unter den maßgebenden Faktoren spielen die Absorption, die Sekundärstrahlung und die Wärmebewegung die wichtigste Rolle.

1. Absorption der Primärstrahlen im Metall.

a) Allgemeine Absorption.

Die Absorption der Röntgenstrahlen in der Metallprobe ist von großem Einfluß auf die Klarheit und die äußere Erscheinung der Röntgenbilder. Durch besondere Ausbildung der Aufnahmetechnik, um die sich besonders R. Glocker[52]) und E. Schlechter[53]) verdient gemacht haben, und systematische Anwendung der passenden Strahlenart, mit der durchgeleuchtet wird, lassen sich die durch die Absorption hervorgerufenen Fehler entdecken und beseitigen. [Bezüglich der theoretischen Grundlagen der technischen Strahlendiagnostik der Metalle sei auf die Arbeiten von Sterzel[50]) verwiesen.] Ist die Strahlung zu weich, so dringt sie bei den Schwermetallen nicht durch die ganze Masse des Metalles hindurch. Die Debye-Scherrer- und Drehkristallbilder rühren dann im wesentlichen von den Oberflächenelementen oder von in geringer Tiefe (etwa $^1/_{100}$ mm) liegenden Teilchen her. Da bei technologischen Vorgängen im allgemeinen die Oberfläche am meisten verlagert wird, so kann gegebenenfalls eine vollständige Faserstruktur in einem Draht oder eine Walzstruktur in einem dickeren Blech vorgetäuscht werden, während der wesentliche

Digitized by Google

Teil des Materials noch nicht oder nur wenig geordnet ist und sich dem Einblick durch die Röntgenstrahlen entzieht. Zur Vermeidung von Irrtümern dürfte hier die Überprüfung durch Lauebilder und Durchstrahlung mit genügend harter Röntgenstrahlung angebracht sein, wobei die ganze Masse des Metalles zum Diagramm beiträgt. Ist anderseits die monochromatische Primärstrahlung sehr kurzwellig, so zieht sich die gesamte Beugungserscheinung, besonders bei großer Gitterkonstante, in einem kleinen Bereich um den Primärfleck zusammen, so daß Einzelheiten im unvermeidlichen Schleierhof verlorengehen können und auch die quantitative Auswertung relativ ungenau ist. Bei Durchleuchtung mit polychromatischer Strahlung ist die untere Grenzwellenlänge (λ_{min}) maßgebend, da sie die größte Durchdringungsfähigkeit besitzt. Der scharfe innere Rand der Streifen in den „Radialfaserdiagrammen“[47]) (vgl. Abb. 24 und 25) ist durch die Reflexion mit λ_{min} hervorgerufen, die Bandkanten stellen somit ein monochromatisches Diagramm dar und zeigen die Einordnung in Schichtlinien erster und zweiter Ordnung [vgl. auch Canac[48])]. Ist die Grenzwellenlänge sehr klein, so fallen die Bandkanten in den Primärhof. Die „Radialdiagramme“ und „Asterismuserscheinungen“ werden um so deutlicher, je schmaler der erzeugende Spektralbereich ist. Abb. 24 zeigt nach Glocker und Schlechter zwei Aufnahmen am gleichen Elektrolytkupferblech (0,4 mm Dicke) mit polychromatischer Strahlung. Die Aufnahme mit weicher Strahlung ($\lambda_{min} = 0{,}30$ Å)*) enthält mehr Einzelheiten als die andere Aufnahme ($\lambda_{min} = 0{,}15$ Å). Bei der ersten Aufnahme ist deutlich die innere Bandkante des Spektrums zu erkennen, während bei der zweiten der Primärschleier diese überdeckt. Da die photographische Platte bei $\lambda \leqq 0{,}485$ Å infolge der selektiven Absorption des Silbers eine außerordentlich gesteigerte Empfindlichkeit hat, kommt als Spektralbereich $\Delta\lambda = 0{,}185$ Å bzw. $\Delta\lambda = 0{,}335$ Å in Betracht. Zum Vergleich mit der zu erwartenden Schärfe monochromatischer bzw. dichromatischer Diagramme sei vermerkt, daß die „Breite“ der K_α-Linie von Cu höchstens 0,004 Å beträgt **).

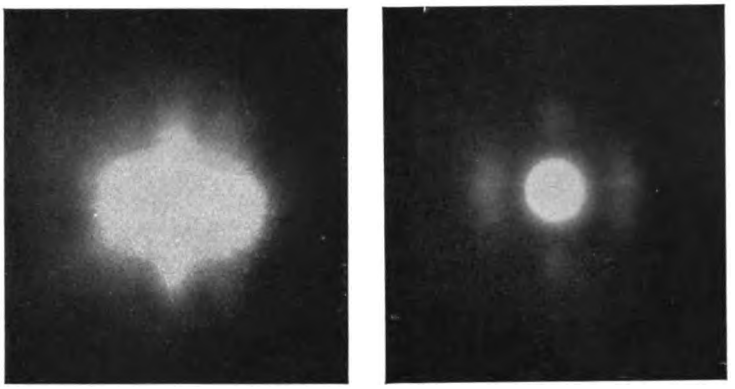


Abb. 24 a. Abb. 24 b.

Abb. 24. Lauebilder von gewalzter Kupferfolie. Abb. 24 a mit harter, Abb. 24 b mit weicher Röntgenstrahlung. (Walzstruktur.) (Nach R. Glocker und E. Schlechter.)

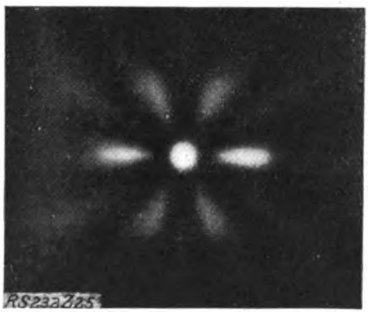


Abb. 25. Lauebild eines überzogenen Al-Drahtes (4,5 mm Durchm., Lilienfeld-Röhre mit Pt-Antikathode. $\lambda_{min} = 0{,}13$ Å. 20 min ohne Verstärkerfolie), zeigt scharfe Absorptionsbandkanten bei $\lambda_{Ag} = 0{,}485$ Å.

b) Selektive Absorption.

Neben der allgemeinen Absorption kann insbesondere die selektive Absorption die Röntgenbilder von Metallen beeinflussen. Die Absorption als Funktion der einfallenden Wellenlänge ver-

*) 1 Å $= 10^{-8}$ cm.

**) Nach neueren Messungen von W. Ehrenberg und H. Mark beträgt die natürliche Breite der Molybdän-K_α-Linie $\Delta\lambda = 0{,}00015$ Å. (Die Naturwiss. Jg. 14, S. 322. 1926.)

Digitized by Google

läuft nicht kontinuierlich, sondern zeigt scharfe Sprünge bei den Wellenlängen, die der Seriengrenze der (K, L, M usw.) Eigenstrahlung des Metalles entsprechen. Da diese ihre Energie dem Primärstrahl entzieht, macht sich eine sprungweise erhöhte Absorption für alle primären Wellenlängen $\leqq$ der Wellenlängen der Seriengrenze geltend. Bei der photographischen Platte liegt die K-Seriengrenze des Ag bei 0,485 Å; alle $\lambda \leqq 0{,}485$ Å werden besonders stark absorbiert und veranlassen eine erhöhte Schwärzung, wie in Abb. 25 besonders gut zu sehen ist*). Die Klarheit der Diagramme von Nishikawa und Asahara[51]) von gewalzten und rekristallisierten Zinnfolien, welche trotz Verwendung weißen Röntgenlichts den Eindruck monochromatischer Bilder machen, ist durch den sehr kleinen wirksamen Spektralbereich $\Delta\lambda = 0{,}07$ A ($\lambda_{Ag} - \lambda_{Sn}$ bedingt, welcher durch die selektive Absorption aller $\lambda \leqq 0{,}42$ A im Zinn und die Empfindlichkeitssteigerung für alle $\lambda \leqq 0{,}485$ Å in der Schicht der photographischen Platte entsteht.

2. Emission von Sekundärstrahlen aus der Probe.

a) Eigenstrahlung der Probe.

Die durch Absorption verbrauchte kurzwellige Primärstrahlung kommt in der Sekundärstrahlung des Metalles wieder zum Vorschein. Die sekundäre Röntgenstrahlung des Metalles besteht aus der Eigenstrahlung des Metalles und aus der Streustrahlung. Erstere ist stets langwelliger als die anregende heterogene Primärstrahlung und im Gegensatz zu dieser homogen (Fluoreszenzstrahlung). Die Intensität der Eigenstrahlung ist außer von der Primärstrahlung von der Ordnungszahl des Metalles abhängig, wodurch sie gerade bei schweren Elementen besonders intensiv auftritt. In dem zu untersuchenden Metall entsteht somit unter genannten Umständen Eigenstrahlung, welche räumlich gleichmäßig verteilt ist**) und daher eine gleichmäßige Schwärzung der photographischen Platte hervorrufen würde. Durch die Absorption und geometrischen Verhältnisse der Probe ergeben sich aber u. a. erhebliche Abweichungen [vgl. R. Glocker[54])]. Wie stark durch die Eigenstrahlung die Röntgenbilder entstellt werden können, zeigt die Debye-Scherrer-Aufnahme von reinem Eisen (vgl. Abb. 26). Da die verwendete Kupferstrahlung $\lambda_{K\alpha_1} = 1{,}53730$ $\lambda_{K\beta_1} = 1{,}38933$ Å kurzwelliger ist als die K-Seriengrenze des Eisens [$\lambda = 1{,}7377$[62]) Å], wurde die K-Strahlung des Eisens stark angeregt und der Film so stark verschleiert, daß gerade nur die innersten Linien zu sehen sind[55]). Durch Verwendung langwelligerer (Cr) oder auch sehr viel kurzwelligerer Strahlung (etwa $\lambda_{k\alpha_1(Mo)} = 0{,}70759$ Å) läßt sich dieser Fehler beseitigen.

Abb. 26. Streuung der Röntgenstrahlen. Verschleierung der Debye-Scherrer-Aufnahme durch Anregung der Eigenstrahlung (K-Strahlung) der Metallprobe (Eisen) infolge selektiver Absorption der primären Kupfer-K-Strahlung.

b) Streustrahlung, besonders Interferenzstrahlung.

Neben dem selektiven Emissionsvermögen besitzt jedes Atom noch die Fähigkeit des Streuvermögens, d. h. zur Ausführung erzwungener Schwingungen beim Auftreffen einer Primärwelle. Die Wellenlänge der Streustrahlung ist annähernd gleich der Wellenlänge der erregenden Strahlung. Sind die Atome regelmäßig angeordnet, so interferieren die Elementarwellen miteinander, und die abgebeugte Energie ist auf bestimmte Bahnen (Interferenzstrahlen)

*) Die Schärfe der Bandkante ($\lambda_{Ag} = 0{,}485$ Å) tritt besonders bei Aufnahmen ohne Verstärkerfolie hervor, vgl. Abb. 25. Diese Tatsache ist bei der Auswertung der Diagramme von Vorteil, da sich mit Hilfe von λ_{Ag} die Netzebenen leicht ermitteln lassen.

**) Nach den Versuchen von Clarke und Duane[62]) soll die Eigenstrahlung der Atome im Kristall (anomalous X-Ray reflexion) ganz bestimmte Richtungseffekte zeigen, was aber von anderer Seite bestritten wird.

Digitized by Google

beschränkt, im Falle völlig regelloser Verteilung kommt eine Interferenz nicht zustande, und es tritt allseitige Streustrahlung auf, vgl. P. P. Ewald[52]). Die Interferenz ist also nur eine künstlich geordnete Form der Röntgenstrahlenzerstreuung. Bei Kristallen ist unregelmäßig zerstreute Strahlung somit in dem Grade zu erwarten, als Partien mit unregelmäßiger wirrer Lagerung neben geordneten Gitterbezirken vorhanden sind.

3. Sekundärstrahlung und Strahlung aus anderen Teilen des Apparates.

Praktisch ist die unerwünschte Streustrahlung von großer Wichtigkeit. Jede von Röntgenstrahlen getroffene Stelle des Gerätes sendet selbst wieder zerstreute Strahlung aus, die wiederum andere von den Primärstrahlen selbst gar nicht getroffene Teile zu Strahlung anregen kann usw. Es ist somit vor allem bei Verwendung sehr harter Röntgenstrahlen sehr schwierig, die zerstreute Strahlung durch geeigneten Ausbau der Geräte, Blendenmaterial und Einbettungsmittel zu beseitigen, da auch in Richtung des Primärstrahles Anteile der Streustrahlung fallen, die zu Fälschungen Anlaß geben können*).

Besonders unangenehm ist die zerstreute Strahlung, welche durch das Auftreten des Primärstrahles auf die Schicht der photographischen Platte entsteht. Die Bromsilberkristalle, welche in unregelmäßiger Orientierung darin enthalten sind, wirken wie ein feines Kristallpulver und erzeugen eine Interferenzstrahlung, die einmal als „Hof" einen kontinuierlichen nach außen abklingenden Schleier um den Primärfleck bildet, der infolge Überlagerung der Spektren an den einzelnen Netzebenen im „weißen" Röntgenlicht entsteht, sodann überhaupt eine scheinbare Verbreiterung der Interferenzflecke bewirkt. Sehr deutlich ist diese Erscheinung auf Debye-Scherrer-Bildern zu sehen (z. B. Abb. 27), wo die monochromatische Strahlung scharfe Spektren des AgBr-Gitters erzeugt, die von dem zylindrischen Film auch unter anderen Winkeln als 90° aufgefangen werden. Die Linien rühren von den Netzebenen mit höheren Indizes her und sind infolge der entgegengesetzten Krümmung der Hyperbelstücke, welche durch die exzentrische Stellung der streuenden Teilchen zustande kommt, leicht von den eigentlichen Debye-Scherrer-Linien zu unterscheiden. Durch Ausschneiden der Schicht wird die Erscheinung beseitigt**).

Abb. 27. Streustrahlung der Bromsilberkristalle in der Schicht des photographischen Filmes. Infolge der exzentrischen Lage der streuenden Teilchen Krümmung der Linien nach außen.

Diese Erscheinungen werden in einer ausführlichen Veröffentlichung näher besprochen werden.

4. Einfluß der ungeordneten Wärmebewegung auf das Röntgenbild.

Infolge der Wärmebewegung schwingen die Atome des Kristalles nach allen Seiten in unregelmäßiger Weise aus ihrer stabilen Ruhelage. Durch diese „statistische Lagenänderung" tritt nach Debye[56]) neben der regelmäßigen Interferenz eine kontinuierliche Strahlung auf, deren Intensität mit wachsender Temperatur auf Kosten der Interferenzerscheinung zunimmt. Da nach M. v. Laue[57]) und M. Born[58]) für die Amplitude der Wärmebewegung die charakteristische Temperatur maßgebend ist, welche in engster Beziehung zu den elastischen Konstanten der Substanz steht, zeigen gewisse Kristalle und Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur einen erheblichen Anteil von unregelmäßig gestreuter Strahlung, so daß man nicht ohne

*) Die genannte Art der Streustrahlung von den Geräteteilen stellt eine Interferenzstrahlung dar, die durch die mikrokristalline Natur der Metalle erzeugt wird, sie besteht aus einer Überlagerung unzähliger Debye-Scherrer-Linien, entsprechend der Ausdehnung des kontinuierlichen Spektrums.

**) Auch durch Schwächung des Primärstrahles durch vorgesetzte Bleiblättchen läßt sich die Streustrahlung sehr herabsetzen.

Digitized by Google

weiteres hieraus auf amorphe Teile des Kristalles schließen darf. Die neue Theorie ergibt ein wesentlich anderes Bild. Während die Wärmebewegung nach Debye die Schärfe der Laueflecken nicht abschwächt, sollten nach Brillouin[59]) infolge der Wärmebewegung große diffuse Flecken rings um die Laueinterferenzen entstehen. Nach H. Faxén[60]) ruft die Wärmebewegung radial vom Primärfleck ausgehende Streifen, also eine Asterismuserscheinung bei Durchleuchtung mit polychromatischem Röntgenlicht hervor, welche aber den beobachteten Asterismus durch die plastische Verformung nicht erklärt, da die Streifen nach der Theorie stets senkrecht zur spiegelnden Ebene liegen müßten, also im Lauediagramm geradlinig durch Primärfleck und Interferenzpunkt verlaufen würden, während in Wirklichkeit Kurven 4. Ordnung beobachtet werden*).

Qualitative Ergebnisse der Röntgenuntersuchung in deformierten Kristallen und Kristallhaufwerken.

Die Röntgenbilder plastisch deformierter Kristalle sind 1. durch eine Gestalt- und Lagenänderung und 2. eine Veränderung der Intensität der Interferenzlinien (bzw. Punkte) gekennzeichnet. Im Lauebild (polychromatisches, „weißes" Röntgenlicht) äußert sich die Gestaltänderung der vorher schwach elliptischen Interferenzpunkte bei sehr schwachen überelastischen Verformungsgraden zunächst in einer Unterteilung in scharfe Streifen (vgl. S. 65), bei höheren Deformationen als eine streifenförmige Verzerrung, durch welche die Punkte in einer Richtung stark in die Länge gezogen, in der dazu senkrechten Richtung aber nur wenig verbreitert oder gar verkürzt erscheinen, wie die Abb. 9, 10, 12 und 6 besonders deutlich zeigen. Wir ersehen ferner z. B. aus Abb. 8 und 10, daß die Verzerrung der Flecke je nach ihrer Lage sehr verschieden ausfällt. Diese Erscheinung nennt man in Analogie zu gewissen optischen Effekten bei Kristallen „Röntgenasterismus"[31, 63, 64, 65]). Die nähere Untersuchung ergibt, daß die Streifen angenähert durch Kurven 4. Ordnung dargestellt werden[66, 41, 28, 67]), wobei die beiden äußersten Fälle in Abb. 12 und 14 verwirklicht sind. Nach ihrem Intensitätsverlauf stellen die Streifen rohe Bilder der spektralen Energieverteilung der Röntgenröhre dar, welche durch die Einflüsse der Absorption in der Probe und der photographischen Platte verfälscht sind (vgl. S. 75). Die Lagenänderung der Interferenzpunkte äußert sich in einer Verschiebung entsprechend der Verdrehung des Gitters als Ganzes gegenüber dem Röntgenstrahl infolge der festen Einspannung (vgl. S. 73) und in einer Drehung der Asterismusstreifen mit fortschreitender Deformation, welche im Endzustand zu einer hohen Schärfe und charakteristischen Symmetrie der Strahlen der Sternfigur führt, wie z. B. Abb. 18 sehr schön zeigt. Diese Abbildung kann man sich durch teilweises Aufeinanderfallen von Strahlensternen infolge der Drehung entstanden denken, wodurch auch die hohe Intensität erklärlich wird. Je genauer die einzelnen Streifen aufeinanderfallen, um so schärfer wird die Endfigur**).

Bei Verwendung monochromatischen Röntgenlichtes (Debye-Scherrer-Bild, Drehkristallbild) stellen die Röntgenbilder plastisch deformierter Metalle Ausschnitte (für konstante Wellenlänge) aus den polychromatischen Diagrammen dar. Gleichsam wie durch zwei gegeneinander verschiebbare Blenden ein schmaler Streifen aus dem kontinuierlichen Spektrum ausgeblendet

*) Zusatz beim Neudruck: Die Divergenz der Primärstrahlung bewirkt eine charakteristische Entstellung der Lauebilder an feinkristallinen Substanzen. Statt der völlig regellosen Anordnung von Interferenzpunkten entsprechend der wirren Lage der Kriställchen entstehen scheinbare „Zonenkreise" durch eine gesetzmäßige Verdrehung der strichförmigen Interferenzflecke, worauf bei der Auswertung zu achten ist. Vgl. die kennzeichnende Abb. 21, S. 72. (E. Schiebold, Vortrag Deutsche Min. Ges. in Zürich 1925. — F. Rinne, Zeitschr. f. Krist. Bd. 61, S. 389. 1925.)

**) Die hohe Symmetrie des Röntgenbildes im Endzustand entsteht durch eine Verdrehung der Kristallbereiche in eine besonders symmetrische Lage. Da die Durchleuchtung gewöhnlich in einer ausgezeichneten Richtung erfolgt, fallen jetzt die Reflexe zusammengehöriger Netzebenen aufeinander, wodurch ihre Zahl verringert und die Intensität der Reststreifen erhöht wird.

Digitized by Google

wird, bleiben von den Streifen der Asterismusfigur nur schmale zum Primärfleck konzentrische Stücke übrig, wie z. B. die Abb. 19b zeigt. Ein „Asterismus" ist somit in monochromatischen Diagrammen nicht vorhanden, dagegen tritt der Symmetrieeffekt mit wachsender Verformung infolge der Schärfe der Interferenzen um so deutlicher hervor.

Die Debye-Scherrer-Kreise haben sich im Endzustand der Deformation an den Stellen zusammengezogen, wo sie von den Kurven 4. Ordnung geschnitten werden, so daß ein typisches „Faserdiagramm" entsteht. Die „Schärfe" der Spektren ist auch bei hohen Verformungsgraden nicht wesentlich geändert. Es treten aber ziemlich häufig „Anomalien" auf, indem besonders bei sehr hohen Graden der Formänderung die monochromatischen Linien aufgespalten erscheinen. In Abb. 28 sind Debye-Scherrer-Diagramme sehr stark gewalzter Silber- und Platinfolie nach H. Mark und K. Weißenberg[68]) wiedergegeben, wo die Linien deutlich doppelt und z. T. mehrfach erscheinen. Eine ungezwungene Erklärung läßt sich zur Zeit nicht angeben*). Als weiteren Befund der Röntgenuntersuchung stellen wir fest, daß auch im stark deformierten Zustand die Ablenkungswinkel der monochromatischen Spektren nur äußerst wenig (etwa $1-10\,^0/_{00}$) und nicht über das gewöhnlich als elastisch angenommene Maß gegenüber dem ursprünglichen Zustand verschoben sind. Überschlägig kann dies schon ohne genauere Rechnung aus den Diagrammen der Abb. 16 ersehen werden. (Vgl. auch S. 84.)

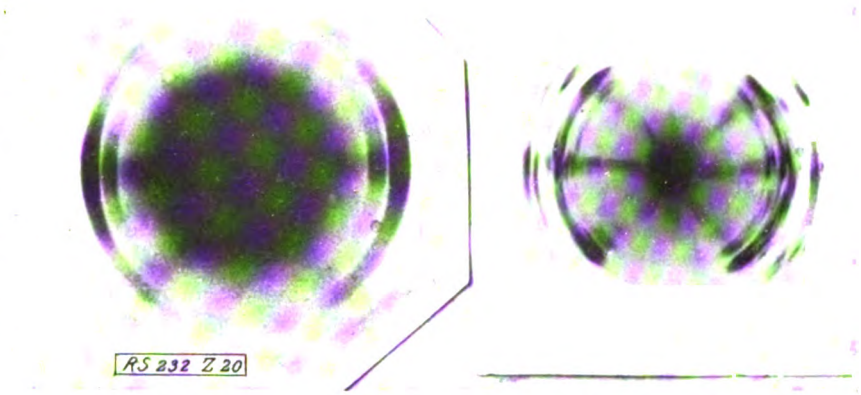


Abb. 28. Silberfolie (links) und Platinfolie (rechts) nach H. Mark und K. Weißenberg. Verdoppelung der Linien.

Qualitative Schlüsse auf die Art der Lagenänderung in deformierten Kristallen und Kristallhaufwerken.

Der „Asterismus" und der „Symmetrieeffekt" sind somit die kennzeichnenden Wirkungen der Lagenänderung auf das Röntgenphotogramm, aus welchem wir somit auf die Art derselben rückwärts schließen können.

1. Bedeutung des Asterismuseffektes. Aus dem „Asterismus" folgt zunächst, daß die Parallelität der Raumgitterbereiche bei der Deformation verschwindet, so daß die ursprünglich ebenen Netzebenen verkrümmt werden. Ob diese Krümmung eine stetige oder unstetige ist, soll erst später erörtert werden (S. 85), da eine Entscheidung nur unter Berücksichtigung der Grenzen der Röntgenmethodik möglich ist. Weiterhin geht aus der Gestalt der Strahlen der Sternfigur und aus der je nach der Lage des Interferenzpunktes verschieden großen Verzerrung

*) Anm. beim Neudruck: Inzwischen hat sich herausgestellt, daß die beobachteten Aufspaltungen der Spektrallinien durch besonders bevorzugte Partikellagen hervorgerufen werden. Innerhalb des durchleuchteten Querschnittes ist die Deformationstextur verschieden stark ausgebildet. Neben ausgesprochenen Kristallschüppchen sind noch weniger stark verformte Partien vorhanden, erstere geben die stärkeren Interferenzlinien. Vgl. F. Ebert, Dissert., Greifswald 1925.

Digitized by Google

hervor, daß die „Krümmung" der Netzebenen nicht beliebig, sondern in erster Annäherung zylindrisch oder schwach sattelförmig ist, wie man sie etwa durch eine Verbiegung der Ebenen bzw. Drehung der Gitterteile um eine (bzw. mehrere) im Kristall feste Achsenrichtung erzeugt denken kann. Denn eine beliebige Verkrümmung der Netzebenen würde neben einer Schwächung der Interferenzpunkte eine allseitige Verbreiterung mit verwischten Begrenzungen ergeben, während eine Verbiegung annähernd die beobachteten Kurven 4. Ordnung liefert*). Je nach der Lage der „Biegungsachse" zur Primärstrahlrichtung und photographischen Platte entstehen sehr verschiedene Formen von „Biegungskurven" der verschiedenen Netzebenen, wobei z. B. in Abb. 10 die sehr geringe Verzerrung des Interferenzfleckes links gegenüber den starken Verzerrungen der anderen Interferenzpunkte darauf hindeutet, daß die betreffende Netzebene (Rhomben-Dodekaederfläche) annähernd senkrecht zur Biegungsachse stand. Die genaue Gestalt der „Biegungskurven" 4. Ordnung ist mehrfach [66, 67, 28]), im allgemeinsten Falle am ausführlichsten von J. Leonhardt[40]) abgeleitet worden. Durch Kombination mehrerer kristallographisch gleichwertiger, aber verschieden gelegener Biegungsachsen, wie sie in den meisten kubischen Metallen vorhanden sind, überlagern sich die entsprechenden Kurven im Röntgendiagramm. Die kristallgeometrische Natur der Biegungsachse erkennen wir daraus, daß bei Deformation eines Metallkristalles, z. B. eines Kristalldrahtes, in den verschiedensten Richtungen zur Drehachse stets Bilder entstehen, welche für die gleiche oder kristallographisch gleichwertige Biegungsrichtung charakteristisch sind[41]), indem einmal die Neigungswinkel der Asterismusstreifen zur Biegungsachse kristallographische Werte haben und anderseits die Abstände der „Schichtlinien" der monochromatischen Diagramme bei feststehenden deformierten Kristallen bzw. die Absorptionsbandkanten des Silbers und Broms der photographischen Platte Identitätsabstände ergeben, die auf eine kristallographische Richtung hinweisen**).

Bedeutung des Symmetrieeffektes. Die mit wachsender Verformung immer deutlicher hervortretende Symmetrie der Anordnung der Strahlen der Asterismusfigur bzw. der Anordnung der Spektren in den monochromatischen Diagrammen beweist, daß sich die verkrümmten Gitterbereiche im Verlauf der Lagenänderung immer mehr mit einer bzw. mehreren ausgezeichneten kristallographischen Richtungen einander parallel stellen, deren Zähligkeit den Symmetriegrad bedingt. Aus Abb. 18 ergibt sich z. B., daß die Symmetrieachse zweizählig ist***). Unter diesen Anordnungen ist die „Faserstruktur" die bekannteste, wie sie z. B. in gezogenen polykristallinen Drähten beobachtet wird, wobei im Grenzfalle alle Kriställchen mit einer kristallographischen Richtung exakt der Drehachse parallel stehen. [Vgl. [88]).] In allen anderen Stufen der Verformung ist die Gleichrichtung [Homöotropie, vgl.[16])] nur mehr oder minder statistisch, wie bereits S. 71 beschrieben wurde. Aus der Drehung der Asterismusstreifen um den Primärfleck in Abb. 15 dürfte ferner hervorgehen, daß die Drehungsachse (Biegungsachse) senkrecht zur Gleitrichtung steht, welche mit wachsendem Walzgrad immer mehr in die Walzrichtung (Faserachse) hineingedreht wird. [Vgl.[27]).]

Die Röntgenbilder führen somit rein qualitativ zum Schluß, daß bei der plastischen Formänderung eine Bewegung (Drehung mit Gleitung) der Gitterbereiche eintritt. Eine gleichzeitige

*) Nachtrag: Es ist zu bemerken, daß infolge der geometrischen Verhältnisse des Lauediagramms einem kreisförmigen (allseitigen) Streubereich um eine Netzebenennormale im Lauediagramm ein keilförmiger Bereich mit der Spitze im Nullpunkt entspricht, da die radiale Verzerrung erheblich mehr wirkt als die tangentiale. Doch genügt diese Tatsache keinesfalls zur Erklärung der oft haarscharfen Asterismusstreifen.

**) Über die Ergebnisse einer diesbezüglichen Untersuchung wird später berichtet werden.

***) Im Rahmen allgemeiner geometrischer Überlegungen in betreff der Deformationsstrukturen hat auch K. Weißenberg ein Verfahren angegeben, die Symmetrie der Anordnung aus der Symmetrie der Diagramme abzuleiten[87]).

Digitized by Google

Verzerrung der Gitterbereiche ist nicht mit Sicherheit aus dem Röntgenversuch nachweisbar. Doch ist aus anderen Gründen ein gewisser Betrag von elastischer Verzerrung anzunehmen, worauf auf S. 85/86 näher eingegangen wird. Unter dieser Voraussetzung käme nur eine allgemeine Lagenänderung in Betracht. (Vgl. S. 62.) Die Frage, ob diese Lagenänderung kristallgeometrisch in dem auf S. 63 geäußerten Sinne ist, ist damit bereits in verneinendem Sinne entschieden, da eine allgemeine rein kristallgeometrische Lagenänderung im Endzustand stets verzerrungsfrei vorausgesetzt wurde. Aber auch die Sonderfälle der reinen Translation und der mechanischen Zwillingsbildung (einfache Schiebung) wurden bereits auf S. 63 als nicht zutreffend erwiesen. Ebenso steht die rein banale allgemeine Längenänderung im Widerspruch zum Röntgenversuch, welcher die kristallgeometrische Natur der Biegungsachse und Gleitrichtung beweist. (Vgl. S. 64.) Es kommen somit nur Kombinationen beider Grenztypen der allgemeinsten Lagenänderung in Betracht, auf deren Art wir aus den Röntgenbildern ganz bestimmte Hinweise erhalten. Als erstes Element der Bewegung finden wir die Drehung um eine kristallographische Richtung und um beliebige Winkelbeträge, als zweites Element kann nur eine Gleitung in Betracht kommen, deren Richtung kristallographisch ist und mit der Achse der Homöotropie übereinstimmt, deren Betrag aber, unter Voraussetzung einer gleichzeitigen Verzerrung (vgl. S. 85/86) keiner Deckschiebung des ursprünglichen Gitters gleich sein kann. Die Verzerrung der Gitterbereiche als Summe der Verzerrungen der Elementarkörper ist jedoch von einer viel kleineren Größenordnung als die Bewegung, da sie innerhalb der Fehlergrenzen des heutigen Verfahrens liegt. Somit werden wir aus rein röntgenographischen Betrachtungen zur Annahme einer Lagenänderung geführt, die sich aus den Elementen der als „Biegegleitung" gekennzeichneten Kombination von kristallgeometrischer und banaler Lagenänderung zusammensetzt. (Vgl. die Definition S. 64.)

Die Zuverlässigkeit der Röntgenuntersuchung bei der Bestimmung der kristallographischen Elemente der Lagenänderung.

Die Lagenänderung setzt sich aus einer Bewegung der Gitterbereiche als starrer Körper und deren (elastischer) Verzerrung zusammen. Die Bewegung besteht aus einer Drehung um eine Achse (f), einer Gleitung längs einer Ebene (T) und einer Richtung (t) (Mügge).

Bestimmung der Elemente der Gleitung bei Einzelkristallen.

Die Bestimmung der kristallographischen Lage der Gleitrichtung (t) geschieht aus dem Röntgenbild am genauesten nach dem Drehkristallverfahren[93]). Die Probe (z. B. ein zum flachen Band gedehnter Kristalldraht) wird zunächst um die Bandachse gedreht, welche als Bezugsrichtung dient, als zweite Bezugsrichtung wird eine anderweitig gekennzeichnete Richtung benutzt. Hierdurch entsteht ein Schichtliniendiagramm, wenn die Bandachse zufällig eine kristallographische Richtung darstellt. Aus dem mittleren Schichtlinienabstand läßt sich der Atomabstand in Richtung der Bandachse ermitteln, woraus bei bekannter Struktur die kristallographischen Indizes erhalten werden. Die Genauigkeit ist in diesem Falle von dem Mittelwert der Schichtlinienabstände abhängig, dessen Fehler auf etwa 1% geschätzt wird. Bei einer Abweichung der kristallographischen Gleitrichtung (Symmetrieachse) von der Bandachse fallen die von kristallographisch gleichwertigen Ebenen erzeugten Spektren nicht mehr zusammen, sondern erscheinen auf dem gleichen Debye-Scherrer-Kreis unter verschiedenen Azimuten. Aus ihrer Verteilung und Zahl läßt sich in einfacher Weise die Zähligkeit der Indizes der Gleitrichtung und der Winkel zur Bandachse bestimmen. Zur weiteren Orientierung der Gleitrichtung im verformten Kristall dreht man um eine andere Bezugsrichtung und bestimmt wieder die Gitterorientierung. Der Fehler ist größer als im ersten Falle, dürfte aber 1—3° nicht übersteigen[24]).

Digitized by Google

Auch das Röntgengoniometer von K. Weißenberg[94]) kann mit Vorteil benutzt werden. Für die Bestimmung der Gleitebene ist zuerst von Polanyi und seinen Mitarbeitern ein Verfahren angegeben[24]) und später mehrfach umgeändert worden[27, 30]), indem z. B. durch Drehung des Kristalles um die Gleitrichtung, welche die Gleitebene enthält, die Reflexe derselben, die durch die niedrige Zähligkeit ausgezeichnet sind, ausgemessen und mit den berechneten Netzebenenabständen verglichen werden. Die Genauigkeit geben die Verfasser auf 1—3° an, was völlig zur kristallographischen Indizierung ausreicht, da als Gleitflächen erfahrungsgemäß nur Ebenen mit kleinen ganzzahligen Indizes auftreten. Auf andere Verfahren kann hier nicht näher eingegangen werden.

Bestimmung der Elemente der Drehung bei Einzelkristallen.

Die Ermittlung der Indizes und Lage der Biegungsachse (*f*) geschieht mit Hilfe monochromatischen Lichtes dadurch, daß der verformte Kristall feststehend durchleuchtet wird, wobei infolge der Krümmung der Netzebenen eine Art „Drehspektrogramm" entsteht*), da der Einfallwinkel sich kontinuierlich ändert, wie bei dem erwähnten Verfahren der Kristalldrehung. Das Diagramm wird ähnlich ausgewertet, wie unter S. 81**) angegeben, so daß die Genauigkeit die gleiche sein dürfte. Auch das Laueverfahren ist brauchbar, wenn man die allgemeinen Kurven 4. Ordnung zeichnet und mit dem Diagramm vergleicht [vgl. R. Groß[41])] oder mit Hilfe kristallographischer Projektionsverfahren***) die Lage der Drehachse aus der Verzerrung der Interferenzpunkte bestimmt (Fehler etwa 2—3°). Durch Vermessung der Absorptionsbandkanten des Bromsilbers der photographischen Platte ($\lambda = 0{,}485$ Å) lassen sich die Lauebilder wie die Drehkristallbilder behandeln.

Bestimmung der Elemente der Gleitung und Drehung in Kristallhaufwerken.

Die quantitative Festlegung der Gleitrichtungen und Drehungsachsen ist in diesem Falle relativ ungenauer, da die Parallelstellung gewisser kristallographischer Richtungen [Gleitrichtungen (*t*), Biegungsrichtungen (*f*)] stets nur mit merklicher Streuung (etwa 5—8°) um die Richtung (*F*) realisiert ist. Innerhalb dieses Streuungskegels tritt dann nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen eine Lage (*F*) bzw. (*t*) um so häufiger auf, je kleiner der Streuungswinkel ist, den sie mit (*F*) einschließt. Im Debye-Scherrer-Bild erscheinen deshalb an Stelle scharfer Punkte endliche Kreisbogenstücke, deren flaches Intensitätsmaximum an der Häufungsstelle (*F*) liegt. Infolge der Ausdehnung der Interferenzmaxima läßt sich somit ein Faserdiagramm, das günstigenfalls mit Streuung von $\pm 5°$ um eine bestimmte Richtung (*F*) erhalten wurde, nicht unterscheiden, von einem Diagramm, in welchem eine Streuung von $\pm 3°$ um eine von der Richtung (*F*) um $\pm 2°$ abweichenden Achse stattfindet[24]). In den meisten Fällen genügt aber eine Genauigkeit von 3—6°, um die kristallographische Natur der betreffenden Richtung festzustellen, da solche „Vizinalrichtungen" sehr hohe Indizes haben, was im Widerspruch mit der kristallographischen Erfahrung steht, daß Gleitrichtungen gewöhnlich rationale Indizes z. B. (100), (110), (111) usw. aufweisen. Zur Bestimmung der Gleitrichtungen und Drehachsen mit Hilfe monochromatischen Röntgenlichts kann im wesentlichen so vorgegangen werden wie bei Einzelkristallen, nur ist eine Drehung der Probe nicht nötig, da infolge der großen Zahl der Kristalle im durchstrahlten Bereiche stets solche unter dem richtigen Glanzwinkel vorhanden sind.

*) Es sei hier vermerkt, daß die Ausbreitung des kontinuierlichen Spektrums in die Ebene durch elastisch verbogene Netzebenenschichten bereits in den Anfängen der Röntgenspektroskopie ziemlich gleichzeitig von De Broglie, Lindemann[85]) und Rohmann[86]) praktisch benutzt wurde. (Glimmerblattverfahren.)

**) Bestimmung der Elemente der Gleitung bei Einzelkristallen.

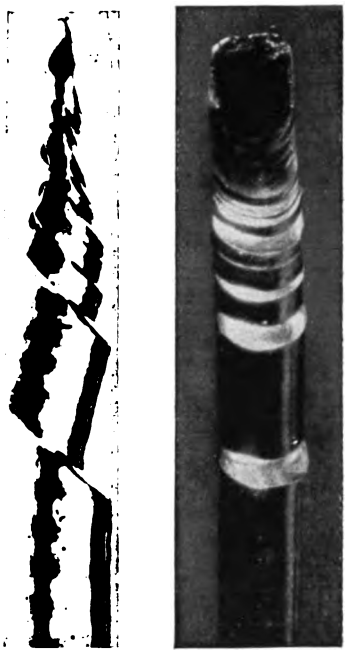
***) Näheres vgl. E. Schiebold und G. Sachs, Z. f. Kristallogr. Bd. 63. 1926.

Digitized by Google

Größe der Lagenänderung.

Über die Größe der Bewegung der Gitterbereiche bei der Lagenänderung im Einzelkristall lassen sich auf Grund der bisherigen Röntgenversuche keine näheren Angaben machen.

Die Größe der Gleitung der einzelnen Bereiche z. B. beim Zugversuch ist beim Röntgenversuch nur durch die Messung der Intensitätsänderung der Interferenzpunkte infolge der Abnahme bzw. Zunahme der Dicke des Probestabes berechenbar, da durch die Gleitung an der Gitterorientierung nichts geändert wird. Diese Intensitätsänderungen sind aber aus den genannten Gründen experimentell wie theoretisch nicht exakt zu fassen. Einen weiteren Anhalt könnten die Beobachtungen der Unstetigkeiten im Spannungsdehnungsdiagramm und die statistischen Betrachtungen unter Zugrundelegung der Dicke der Gleitschichten und der Gesamtdehnung ergeben. Gewisse Beobachtungen an Zinnkristallen[6, 24]) lassen darauf schließen, daß der Betrag der Gleitung mitunter sehr groß ist, wie z. B. Abb. 29 sehr deutlich zeigt, wobei es öfter zur unmittelbaren Abscherung kommt *). Ob die Größe der Gleitung ein ganzzahliges Vielfaches einer Deckschiebung des Gitters ist, läßt sich im Röntgenbilde nicht entscheiden, solange angenommen wird, daß die Zahl der Gleitflächen sehr gering ist im Verhältnis zur Größe des Kristalles. (Vgl. S. 85.) Aus gittermechanischen Betrachtungen der Grenzschichten zweier Gleitebenen könnte man indessen folgern, daß nach vorübergehender Verzerrung der Gitterelemente ein Einschnappen in die neuen Gleichgewichtslagen erfolgt, wobei eine geringe Abweichung nach beiden Seiten innerhalb der elastischen Grenzen möglich wäre.



a *b*

Abb. 29. Gebogene Gleitschichten an einem gedehnten Zinnkristallband nach Polanyi, Mark und Schmid. Übergangsstelle zwischen Ausgangsdraht und Band. a) Blick in Richtung des sich ausbildenden Bandes. b) Blick auf das Band nach der Drehung um 90° um die Drehachse.

Die Größe der Drehung der Gitterbereiche läßt sich aus dem Röntgenbilde eher ermitteln. In ähnlicher Weise, wie geringfügige Winkeländerungen mit Hilfe zweier auf dem Objekt, z. B. einem gebogenen Balken, befestigtenSpiegelchen durch die Verschiebung der Spiegelbilder fester Skalen gemessen werden, kann auch beim Röntgenversuch die Verdrehung der Gitterbereiche durch die Lagenänderung der entsprechenden Reflexe im Röntgenbild gemessen werden, wenn man sich die Netzebenenscharen als kleine Spiegelchen vorstellt. Die Länge der Asterismusstreifen wäre somit das Maß der Verkrümmung der Netzebenen, d. i. die Summe aller Streuungen der Gitterbereiche um eine Achse, da sie mit zunehmender Verkrümmung wächst. Genauere Angaben lassen sich jedoch wegen des Fehlens exakter Versuche nicht machen. Ebenso wie bei der Spiegelablesung gibt es auch hier eine untere Grenze, unterhalb welcher die Spiegelbilder, d. h. die Interferenzpunkte nicht mehr getrennt erscheinen. Die Genauigkeit, mit der die Parallelorientierung der Gitterbereiche mittels des Laueverfahrens festgestellt werden kann, hängt in verwickelter Weise von der Größe und der Lage der Gitterbereiche zum Primärstrahl, der Blendenöffnung, der Divergenz des Primärstrahles und der Dicke des Kristalles ab und dürfte bei den gewöhnlichen Anordnungen etwa 5 Min. nicht überschreiten.

Für die Größe der Verzerrung der Gitterbereiche läßt sich aus dem Röntgenbild nur eine obere Grenze angeben. Die allgemeinste Lagenänderung besteht neben den Bewegungen

*) Diese in der Mineralogie als „Absonderungsflächen" bezeichneten Trennflächen sind infolge der Biegungen meist wenig eben. Vgl.[12]).

Digitized by Google

der Gitterbereiche als starrer Körper in einer gleichzeitigen Verzerrung. Über die Art und Größe dieser Verzerrung werden von den bereits genannten Forschern sehr verschiedene Annahmen gemacht. Die einen lassen nur sehr geringfügige instabile, die Größenordnung des elastischen Maßes nicht überschreitende Verzerrungen zu [Heyn[1]), Körber[95]), Polanyi, Mark und Schmid[24]), Groß[25])], während andere auch größere metastabile Verzerrungen [Czochralski[22, 29])*)] oder sogar völlige Zerstörung des Raumgitters bis zur völligen Regellosigkeit der Atom- (bzw. Molekül-)Lagen für möglich halten [Beilby[96]), Rosenhain[97])].

Wieder andere Forscher [Lehmann[98]), v. Moellendorff[16])] gehen auf den Verzerrungsgrad nicht näher ein. Die Frage, ob die Verzerrung banal oder kristallgeometrisch oder eine Kombination beider Arten ist, hat bisher nur in den Arbeiten von v. Moellendorff und Czochralski[16]) Beachtung gefunden. Bei nicht isotropen Körpern müßte man nach den Untersuchungen von Voigt eine kombinierte Verzerrungsform annehmen**). Der Einfluß der elastischen Verzerrungen auf das Röntgenbild läßt sich bisher nur im Falle von Einzelkristallen annähernd vorher berechnen, während bei verwickelten Spannungszuständen und bei vielkristallinen Körpern diese Frage noch völlig ungeklärt ist. In einer gesonderten Untersuchung soll eine theoretische Durchdringung der in Frage kommenden Veränderung des Röntgenbildes versucht werden, insbesondere unter dem Gesichtspunkte, ob in den tatsächlich bei Verformung eintretenden Fällen nur eine Unschärfe oder eine Aufspaltung der Interferenzpunkte zu erwarten ist, wie es beim Anblick der stark gewalzten Silber- und Platinfolie (vgl. S. 79) fast anzunehmen wäre. Jedenfalls deuten die bisher erhaltenen Aufnahmen im Mittel auf sehr kleine Verzerrungen etwa von der Größenordnung 1 bis $10^0/_{00}$ hin, die in der Nähe der Fehlergrenze des bisherigen Verfahrens liegen***). Ob ein kleiner Bruchteil der Bereiche starke Verzerrungen erlitten hat, würde sich der Beobachtung vorläufig entziehen. Versuche, das Mengenverhältnis der stark verzerrten Gitterbereiche zu den schwach verzerrten röntgenographisch zu ermitteln, hat J. Czochralski[29]) angestellt. Diese Versuche halten jedoch der näheren Kritik nicht stand.

Größe der Objekte der Lagenänderung.

In den früheren Abschnitten hatten wir gesehen, daß das Röntgenexperiment auf eine Lagenänderung aus Bewegung + Verzerrung hinweist, die der „Biegegleitung" sehr ähnlich oder mit dieser identisch ist. Dabei konnte die Frage, ob der beobachtete Asterismus ein Kennzeichen allein der Drehung der Gitterbereiche oder eine Kombination von Drehung und Verzerrung ist, aus dem Röntgenversuch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Dies soll hier auf einem anderen Wege versucht werden. Zur Erklärung der Asterismuserscheinungen bei der plastischen Formänderung sind folgende Möglichkeiten denkbar, wenn wir uns zunächst auf den reinen Biegeversuch eines Kristallbalkens beschränken, a) eine reine homogene Verzerrung aller Gitterbereiche ohne Bewegung durch Gleitung oder Drehung, aber von größerem Betrage als die elastische Verzerrung, b) eine reine Bewegung (Drehung + Gleitung) der Gitterbereiche ohne Verzerrung (inhomogene Lagenänderung) mit Orientierungswechsel, etwa in der Form, daß sich die Gitterbereiche unter Lückenbildung längs einer unstetig gekrümmten Biegungskurve

*) Neuerdings scheint auch G. Masing der Ansicht zu sein, daß Spannungen, die die Größenordnung elastischer Spannung weit überschreiten, möglich sind.

**) Man sieht, daß nur in kristallographisch ausgezeichneten Belastungsfällen ein anisotroper Kristall sich wie ein isotroper Körper der klassischen Elastizitätstheorie verhält. Im allgemeinen entstehen infolge der Anisotropie des Kristalls viel kompliziertere Deformationszustände, z. B. tritt bei der Torsion eines Kristallzylinders außer der Verdrehung im allgemeinen eine Biegung hinzu, die nur verschwindet, wenn die Orientierung des Zylinders bestimmte kristallographische Bedingungen erfüllt. Vgl. S. 65.

***) Die Grenzen des Röntgenverfahrens werden in einem späteren Heft dieser Zeitschrift behandelt werden.

Digitized by Google

anordnen und dabei benachbarte Bereiche um sehr kleine Winkel verdreht sind; c) eine Lagenänderung aus Bewegung + Verzerrung, indem sich, durch Gleitung und Drehung, die Gitterbereiche der Biegungskurve anpassen und die Ausfüllung der Lücken durch kleine, (elastische) Verzerrungen geschieht. Hierin liegt sowohl das Schema der Abb. 30 [Polanyi[6])] als auch der Abb. 31 [Groß[41])] einbegriffen. Daß der Fall a) an sich denkbar ist, darauf weist die grundsätzliche Übereinstimmung des Röntgenbildes der elastisch gebogenen Glimmerplatte mit den Röntgenbildern der plastisch gebogenen Steinsalzkristalle hin *), doch sprechen sehr wichtige Gründe dagegen, vor allem der Röntgenversuch selbst. Im verbogenen Zustande müßten bei einigermaßen beträchtlicher Dicke des Kristalles die Abstände der Gitterpunkte an der gezogenen (a'') und der gedrückten äußersten Faser (a') verschieden sein. Nimmt man die Verbiegung angenähert als kreisförmig an, so berechnet sich die Differenz zu $a'' - a' = a \cdot \frac{d}{r}$ (a = ursprünglicher Gitterabstand, r = Biegungshalbmesser, d = Dicke des Balkens) oder in Hundertteilen zu $100 \frac{a'' - a}{a} = 100 \cdot \frac{d}{r}$. Somit würde bei einer Balkendicke von 1 mm die Genauigkeitsgrenze des Röntgenversuchs (1 ‰) bereits erreicht sein, wenn der Krümmungshalbmesser 1 m beträgt. Tatsächlich wurden bei der plastischen Verbiegung z. B. von Zinkkristalldrähten ($d \sim 1$ mm) Krümmungshalbmesser von 0,1—5 mm nachgewiesen, was schon bei $r = 5$ mm etwa 26% ausmacht, also die Fehlergrenze um das 260fache übersteigt. Gegen die genannte Auffassung sprechen auch die mikroskopischen Beobachtungen [Gleitflächen, Gleitlinien[100]) usw.]. Ebenso findet sich vom mechanischen Standpunkt aus kein Grund, der ein geändertes Verhalten dieser Deformation gegenüber der elastischen veranlaßt.

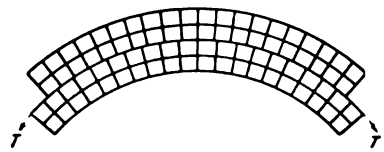


Abb. 30. Schema zweier benachbarter elastisch gebogener Gleitschichten. Das Gitter ist durch ein Netz angedeutet, an dem man merkt, daß die konvexe Seite gedehnt, die konkave gepreßt ist. Entlang der Berührungsfläche $T-T$ sind die Gittergeraden bzw. Gitterflächen unterbrochen. Sie stellt eine „innere Trennungsfläche" des Kristalles dar.

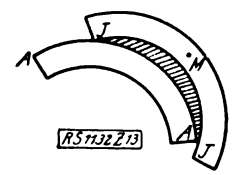
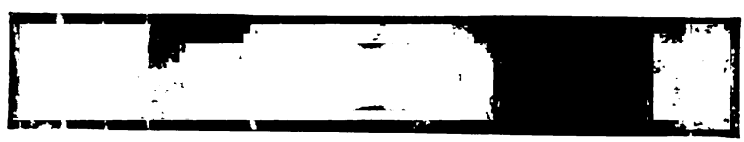


Abb. 31. Ineinandergreifen gebogener Gleitpakete.

Eine unstetige Verbiegung durch Orientierungsstreuungen unverzerrter Gitterbereiche könnte infolge des kontinuierlichen Aussehens der Asterismusstrahlen nur in dem Falle zutreffen, daß a) die Gitterbereiche so klein sind, daß sie infolge der unzureichenden Auflösungsfähigkeit der Apparatur trotz beträchtlicher Streuung ihrer Orientierungen um die Biegungsachse nicht getrennt erscheinen oder daß b) benachbarte größere Gitterbereiche nur um so kleine

Diamant. Grobkörnig. Korngröße rd. $^1/_{10}$ mm.



Kupferpulver. Korngröße rd. $^1/_{100}$ mm

Wolframpulver. Korngröße rd. $^1/_{1000}$ mm.

Abb. 32. Debye-Scherrer-Bilder von Stoffen verschiedener Korngröße.

*) Dies steht im Gegensatz zu der Beobachtung von R. Groß[25]), der im gleichen Falle einen grundsätzlichen Unterschied der plastischen Verbiegung fand, aber zu keiner klaren Deutung gelangte.

Digitized by Google

Winkel (etwa 1—5′) gegeneinander verdreht sind, daß die entsprechenden Reflexpunkte scheinbar aufeinanderfallen (vgl. S. 84) oder daß c) eine Aufteilung in sehr kleine Bereiche mit einer sehr geringen differentiellen Winkeländerung benachbarter Bereiche verbunden ist. Aus Abb. 32 ist zu erkennen, daß eine Aufteilung auch in sehr kleine Bereiche, etwa von der Größenordnung $^1/_{1000}$ mm, im Röntgenbild festgestellt werden kann. In der Tat beobachtet man neben kontinuierlichen Asterismusstreifen (vgl. Abb. 9, 10, 12 und 15) auch Streifen, die aus sehr feinen (vgl. Abb. 13) oder auch gröberen Pünktchen (vgl. Abb. 17) zusammengesetzt sind. Nach R. Groß erscheint dabei besonders beim Steinsalz dies Auftreten der Pünktchen um so deutlicher, je niedriger die Biegetemperatur war[27]). Der Effekt der Verdrehung gröberer Kristallpartien um etwa 2° ist in Abb. 33, welche das Lauebild eines Feldspatkristalles (Spaltstück von Albit) zeigte, wiedergegeben, der infolge natürlicher Deformation längs einer Spaltfläche aufgerissen war. Auch bei der Aufteilung in grobe Bereiche zeigt sich doch wieder neben den getrennten Interferenzpunkten ein kontinuierlicher Grund, welcher den Fällen a) und c) entspricht. Es läßt sich somit aus den Diagrammen allein keine Entscheidung fällen*). Betrachten wir aber den reinen Zugversuch, wie er nach den Abb. 44 bis 48 aus Abb. 7, S. 66, etwa bei Aluminiumkristallen nach Czochralski sich im Röntgenbild kennzeichnet, so würde der auftretende Asterismus verlangen, daß auch hierbei eine Winkeländerung sehr kleiner Gitterbereiche um die mittlere Orientierung des ganzen Stabes eintreten müßte. Eine solche ist bei reiner Dehnung überhaupt nicht und auch infolge der Drehgleitung durch die feste Einspannung nicht in dem gefundenen Maße zu erwarten. Auch andere Gründe sprechen dagegen. Zunächst müßten die zahllosen Lücken durchschnittlich kleiner als $^2/_{10}\,\mu$ ($1\,\mu = {}^1/_{1000}$ mm) sein, da sie sich sonst durch die mikroskopische Beobachtung erkennen ließen, was aber auch bei den klaren durchsichtigen Kristallen nicht der Fall ist[22]); sodann müßte man eine außerordentliche Verschiedenheit ihrer Größe annehmen, da in den diskontinuierlichen Asterismusstreifen Pünktchen jeder Größe auftreten. Ferner ist ein solcher Endzustand der Streuung nur als Wirkung eines verwickelten, von dem theoretischen stark abweichenden Spannungszustandes vorstellbar, und es ist nicht einzusehen, warum dieser Spannungszustand verschwinden sollte, solange das Material imstande ist, seinem elastischen Verhalten nach innere Spannungen zu behalten. Ein weiterer bereits von Czochralski gemachter Einwurf ist der, daß infolge der zahlreichen inneren Lücken und der damit verbundenen Kerbwirkung eine Entfestigung an Stelle der beobachteten Verfestigung entstehen müßte[22]). Schließlich weisen auch die Erscheinungen der Rekristallisation, insbesondere der Ausheilung verbogener Kristalle bei Temperaturerhöhungen darauf hin, daß die inneren

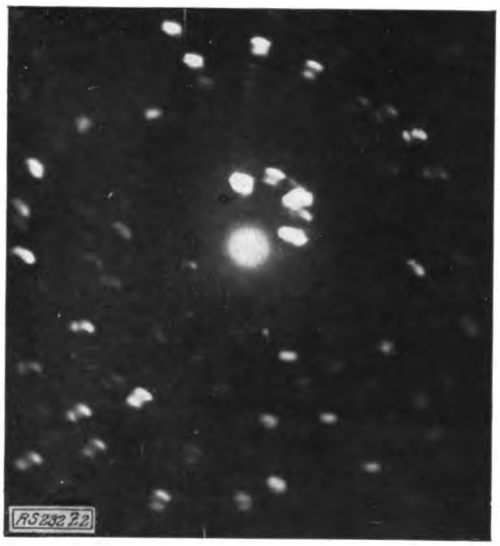


Abb. 33. Lauebild eines Feldspatkristalles (Albit) mit Aufteilung in große Bereiche.

*) Im Gegensatz hierzu bemerkt J. Czochralski[29]), daß die Asterismuserscheinungen typische Verzerrungen der Reflexe sind, die auf stetige Übergänge im Bau der Gitterebenen zurückgeführt werden müssen, während R. Groß[25]) aus ähnlichen Beobachtungen an Glimmer und Steinsalz auf eine Kristallzerteilung, also unstetige Übergänge schließt.

Digitized by Google

Vorgänge nicht nach einem solchen Schema verlaufen können, da nach den bestehenden Ansichten gerade die verborgenen elastischen Spannungen, die in jedem Gitterbereich durch die Verzerrungen entstehen, nach Aufhören des äußeren Zwanges die Wiederherstellung der Ausgangsform hervorrufen. Aus diesen Gründen hat die Annahme c), daß der beobachtete Asterismus tatsächlich durch eine Kombination von Drehungen und Verzerrungen der Gitterbereiche zustande kommt, große Wahrscheinlichkeit. Da die Gleitschichten (Lamellen, Netzebenenpakete) nach den unmittelbaren Beobachtungen von A. Johnsen[12]) z. B. an Goldkristallen die durchschnittliche Größe von 0,45 μ haben*), und diese Größe auch mit dem Röntgenversuch im Einklang steht, würden ihre Gitterelemente auch bei starker Verbiegung nur Verzerrungen innerhalb sehr geringer elastischer Grenzen erleiden. Ja, bei noch 1000 mal kleinerer Größenordnung der Gleitlamellen würde der Vorgang ganz ohne Verzerrung möglich sein[100]).

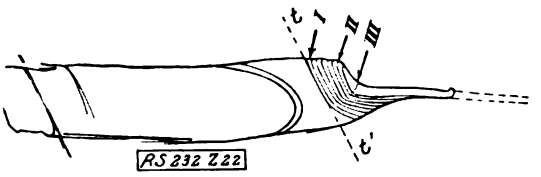


Abb. 34. Stoßstelle zwischen einem flachen Bande und einem Nachdehnungsfaden. Die Krümmung der Gleitschichten und der mit Pfeil *III* bezeichnete Knick treten deutlicher hervor. (Nach H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid.)

Nach überschlägiger Berechnung wäre bei einem Krümmungsradius $r = 1$ mm die Abweichung der Gitterabstände an der gezogenen und gedrückten Seite einer Lamelle von der Dicke $d = 0{,}45\ \mu$ ungefähr 0,4 $^0/_{00}$, also durchaus innerhalb der Fehlergrenze; bei einem Krümmungshalbmesser $r = 0{,}1$ mm, der schon einen ziemlich scharfen Knick ergibt, käme der schon merkliche Wert von ungefähr 4 $^0/_{00}$ Abweichung heraus. Da aber Knicke vom Halbmesser $\sim 0{,}1$ mm durchaus möglich sind, wie z. B. Abb. 34 an einem gedehnten Zinkkristalldraht nach Polanyi, Mark und Schmid[24]) zeigt, so müßte unter obiger Voraussetzung die Dicke der Gleitlamellen hier $\leqq 0{,}1\ \mu$ also etwa 200 Netzebenenschichten stark angenommen werden. Dem scheint jedoch die Beobachtung der sichtbaren Gleitlinien zu widersprechen, vgl. Abb. 35, deren Abstand nach Angabe der Verfasser in der Nähe der Stoßstelle zwischen *I* und *II* etwa 0,1 mm betrug und von der Stelle *II* ab rasch zunahm**). Da mit $r = 0{,}1$ mm die ungeheuerliche Verzerrung von 100% der Gitterabstände folgen würde, bleibt zur Erklärung nur die Annahme übrig, daß die Gleitschichten tatsächlich viel feiner unterteilt waren, als aus der mikroskopischen Beobachtung folgt, oder daß das Schema auf S. 85, nach der die Gleitschichten sozusagen konzentrische gleichmäßig verbogene Zylinderflächen bilden würden, nicht der Wirklichkeit entspricht. Vielmehr müßte man annehmen, daß die Gleitlamellen in sich ungleichmäßig in der Weise verzerrt sind, daß an den Grenzschichten weit stärkere Verzerrungen zurückbleiben als im Innern. Eine andere Möglichkeit ist neuerdings von R. Groß angegeben worden (vgl. Abb. 31). Das Bild des Aufeinanderabwickelns der gekrümmten Gleitschichten wird aufgegeben und durch ein Schema ersetzt, wobei sehr wenig gekrümmte Gleitflächenpakete übereinander weg-

Abb. 35. Geätzter Schliff eines gedehnten Einkristalldrahtes mit Scharen paralleler Ätzlinien. Diese krümmen sich mit bei der Krümmung des Drahtes. 9(10) mal vergr. (Nach H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid.)

*) Jeffries und Archer geben etwa 0,1 μ an[99]).

**) Die Verfasser bemerken hierzu, daß die Gleitung wahrscheinlich erst hinter der Stelle *II* im vollen Maße einsetzt, und zwar durch erheblich gesteigerte Verschiebungen entlang der einzelnen Gleitschichten, so daß die Dehnung hauptsächlich durch Abgleitung längs bereits ausgebildeter, nicht durch Entstehung neuer Gleitschichten zustande käme.

Digitized by Google

gleiten. Da nun der äußere Krümmungshalbmesser AA nicht mehr mit dem inneren Krümmungshalbmesser JJ der anderen Lamelle zusammenpaßt, soll die Ausgleichung der Atomabstände und die Wahrung des Zusammenhanges in den Zwickeln durch eine besonders stark gestörte Schicht mit „wilder Gitterverlagerung" erfolgen. Diese Annahme wird nach Groß durch die mikroskopischen Untersuchungen der Gleitlamellen und der Zwischengebiete im polarisierten Licht sowie durch die Messung der Lösungsgeschwindigkeit beider Kristallpartien gestützt. Tatsächlich fielen die Gebiete größter Auflösungsgeschwindigkeit (d. s. die dunkel schraffierten Stellen der Abb. 31) mit den Stellen größter innerer Spannungen (erkenntlich durch den Grad der Doppelbrechung) zusammen*). Auf die engen Beziehungen eines solchen Schemas zur Rekristallisation und „Kristallerholung" wurde bereits auf S. 73 hingewiesen. Abgesehen davon, daß dieser Zustand der „wilden Gitterverlagerung", über den bei Groß nichts Näheres ausgesagt wird, nur im Sinne einer Annäherung an den amorphen Zustand aufgefaßt werden kann, scheint das Modell auch in der Hinsicht zu abstrakt zu sein, als eine sehr scharfe Trennung zwischen den fast verzerrungsfreien Lamellen und den stark gestörten Zwischenbereichen gemacht wird. (Weiteres siehe S. 93/94). Es sei schließlich noch vermerkt, daß bei weiterer Deformation oder auch nach einiger Zeit von selbst eine Trennung der Gleitlamellen längs der am stärksten verzerrten Stellen eintreten kann[9]), welche Erscheinung in der Mineralogie als „Aufblätterung" bekannt ist und im Grenzfalle zur „Absonderung" längs der gekrümmten Gleitflächen führt[12]).

Zusammenfassung.

Die Prüfung der Zuverlässigkeit der Röntgenuntersuchung hinsichtlich der quantitativen Angaben über die Richtungen, Größe und Objekte der Lagenänderung führt zu dem Ergebnis, daß sowohl Theorie wie Experiment heute zu einer exakten quantitativen Festlegung der Lagenänderung noch nicht in der Lage sind, wohl aber zu einer überschlägigen Beantwortung dieser Fragen ausreichen. Während die Festlegung der Richtungen der Bewegung (Drehung und Gleitung) und die Größe der Drehung einigermaßen genau angegeben werden können, entziehen sich die Größe der Gleitung und die Elemente der Verzerrung vorläufig jeder näheren Berechnung. Allenfalls kann für die Größe der Verzerrung eine obere Grenze von etwa $1-10\,{}^0/_{00}$ angegeben werden. Auch die Frage der Stetigkeit der Biegung bzw. der Aufteilung des Kristalls bei der plastischen Deformation läßt sich aus der Röntgenuntersuchung allein nicht mit Sicherheit entscheiden. Als wahrscheinlichste Lagenänderung ergibt sich eine „Biegegleitung" etwa gemäß dem von Polanyi angegebenen Schema der Abb. 30 mit der Ergänzung, daß entweder die Grenzschichten jeder Lamelle sehr starke Gitterstörungen aufweisen oder daß ein allmählicher Übergang von ganz schwach zu stärker verzerrten Schichten stattfindet, große Inhomogenitäten der Lagenänderung in den einzelnen Gitterbereichen eintreten.

II. Kritische Übersicht der Theorien der plastischen Formänderung.

Nachdem wir eine Übersicht über die Äußerung der plastischen Verformung von Kristallen und Kristallhaufwerken im Röntgenbild gewonnen haben und zu einem bestimmten Schema der Lagenänderung als Ergebnis gekommen sind, läßt sich eine kritische Besprechung der wichtigsten Theorien der plastischen Formänderung verhältnismäßig kurz erledigen. Ich teile diese Theorien auf Grund des allgemeinen Schemas der Lagenänderung ein und beschränke mich, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, in der Hauptsache auf die geometrischen Vorstellungen der Forscher hinsichtlich der Art der Lagenänderung.

*) Bereits von E. Reusch wurden bei plastischer Biegung von Steinsalzkristallen entlang den Gleitflächen doppeltbrechende Streifen gefunden.

Digitized by Google

Theorien der rein banalen Lagenänderung.

(Definition vgl. S. 64.)

Vor nicht zu langer Zeit wurde in der mechanischen Technologie bei der Formänderung der Metalle und Legierungen der Einfluß der kristallinen Struktur auf die Verformung kaum berücksichtigt, da für die technischen Anwendungen die wichtigsten Baustoffe als nahezu isotrop gelten. Wird nämlich auf einem amorphen oder aus einem als Haufwerk genügend feiner Kriställchen bestehenden Stoff durch äußere Kräfte ein Zustand des Zwanges ausgeübt, so lehrt die Erfahrung, daß die Richtung der bleibenden Formänderungen durch die allgemeinen Gesetze der Spannungsverteilung in isotropen Körpern bestimmt ist [Mohr [101]), Prandtl [102]), Hencky [103])]. Als Folgeerscheinung treten in Metallen und Legierungen die vielfach bekannten Fließfiguren (banale Gleitlinien, Lüdersschen Linien, Kraftwirkungsfiguren usw.) als Schnittspuren banaler Gleit-(Scheer-)Flächen auf, die von Osmond, Fremont und Cartaud [109]) auch an amorphen Körpern, z. B. Leim, nachgewiesen wurden. Diese als rein banale Lagenänderungen (banale Deformationen von Osmond) angenommenen Verformungen sind in Kristallhaufwerken trotz der scheinbaren Übereinstimmung mit den bei amorphen Körpern beobachteten Vorgängen aus den hier erörterten Gründen nicht möglich. Wirklich banale Lagenänderungen sind nur in solchen Fällen vorstellbar, wo ein interkristallines Gleiten der Kristalle längs nicht kristallographischer Korngrenzen stattfindet, etwa wie sich die unregelmäßig geformten Quarzkörner in einem Sandhaufen bewegen. Die plastischen Formänderungen in Metallen gehen aber gewöhnlich durch „intragranulares Fließen" also Lagenänderungen innerhalb der einzelnen Kriställchen vor sich. Da aber in Einzelkristallen unter der Voraussetzung, daß die Bezeichnung der Atomebenen des Raumgitters als Kristallflächen auch nach der Verbiegung in „krumme" Flächen und ebenso der kristallographischen Richtungen (Gittergeraden) in „Raumkurven" einen Sinn hat, rein banale Lagenänderungen von Gitterbereichen mit dem Röntgenversuch und allen neueren Erfahrungen im Widerspruch stehen, so muß man auch annehmen, daß die makroskopisch beobachteten Fließlinien in Wirklichkeit die Umhüllungskurven der unstetigen kristallographischen Zickzackbahnen der Gitterelemente darstellen, die bei genügender Kornfeinheit und regelloser Anfangsorientierung mit beliebiger Annäherung banalisiert erscheinen. Theorien der rein banalen Lagenänderung kommen somit für die Erörterung nicht mehr ernstlich in Betracht.

Theorien der reinen kristallgeometrischen Lagenänderung.

(Vgl. Definition S. 63.)

In seiner ursprünglichen Theorie hat G. Tammann [1914 [104])] die Vorstellungen der Kristallographen über den Gleitvorgang in Kristallen auf die plastische Formänderung der Metalle als Kristallhaufwerke übertragen und fordert a) eine quantenmäßige Translation starrer Gitterteile (also stets um ein ganzzahliges Vielfaches einer Deckschiebung des Gitters) längs kristallographischer Ebenen und Richtungen, b) eine kristallgeometrische Drehung von starren Gitterbereichen um bestimmte einer Zwillingsgleitung äquivalente Winkel (vgl. S. 63). Das Raumgitter eines durch reine Translation umgeformten Kristalles ist somit rein geometrisch mit dem früheren völlig identisch, ebenso stehen nach der mechanischen Zwillingsbildung (einfache Schiebung, vgl. S. 63) unversehrte Raumgitterteile in neuen spiegelbildlichen Gleichgewichtslagen der Atome zueinander. Diese Vorstellung des Verformungsmechanismus widerspricht dem Röntgenversuch, wie auf S. 63 und 81 nachgewiesen wurde. Die Verfestigung des Einzelkristalles ist nach dieser Theorie überhaupt nicht zu erklären [16, 6]) und auch die Verfestigung durch Orientierung kann nur einen geringen Teil (etwa 10%) der beobachteten Verfestigung (bei Kupfer etwa 14fach) erklären [6]).

Digitized by Google

Kombinationen von banaler und kristallgeometrischer Lagenänderung.

Es bleiben somit nur Kombinationen von banaler und kristallgeometrischer Lagenänderung für die weitere Erörterung übrig. Als erster hat wohl O. Mügge (1898) bei der Erörterung der Translation in Kristallen und der hiermit verbundenen Verbiegung der Gleitschichten darauf hingewiesen, daß bei unmittelbarer Berührung der zylindrischen Gleitlamellen der Betrag der Translation im allgemeinen kein ganzzahliges Vielfaches einer Deckschiebung des Gitters sein könnte[105]). Auch E. Heyn[106]) kann als Vorläufer einer solchen Theorie gelten, wenn man seine „verborgen elastischen" Spannungen gittertheoretisch als elastische Verzerrung der Elementarteilchen deutet. Sehr deutlich läßt sich Heyns Stellungnahme zu dieser Frage auch aus folgender Äußerung erkennen[1]): „Aus dem Gesagten geht hervor, daß sowohl Zwillingsbildung als auch Translation bei der Formänderung der Metalle und Legierungen eine Rolle spielen werden. Es bleibe dahingestellt, ob sie nebeneinander oder einzeln auftreten. Ich bin aber weit davon entfernt, anzunehmen, daß sämtliche Vorgänge der bleibenden Formänderung der Metalle, soweit sie ohne Teilung der Körner erfolgen, mit diesen beiden Vorgängen zu erklären sind. Ich habe früher schon[108]) darauf hingewiesen, daß auch gewöhnliche Biegungen in den Kristallkörnern deformierter Metallmassen auftreten müssen."

Die Ursache der Verfestigung sieht Heyn in den „verborgen elastischen Spannungen", die nach bleibenden Verformungen im Stoff zurückbleiben. Die Ideen Heyns haben insbesondere G. Masing und M. Polanyi[6]) aufgegriffen und zu einem klaren physikalischen Bild von der Bedeutung der inneren elastischen Spannungen entwickelt. Die Weiterentwicklung der Heynschen Anschauungen durch G. Masing[107, 117]) eröffnet hoffnungsvolle und bemerkenswerte Ausblicke.

Die gewichtigsten Gründe für die Kombination der kristallgeometrischen mit der banalen Formänderung haben unter Übertragung der Grundanschauungen von O. Lehmann[98]) auf die Metalle W. v. Moellendorff und J. Czochralski [1913[16])] an Hand eines reichen Materials vorgetragen und sind dabei zu einer wesentlichen Vertiefung der Vorstellungen gelangt. Nach dieser Theorie herrscht die kristallgeometrische Lagenänderung nur in den ersten Anfängen der Verformung vor, daneben tritt mit wachsendem Einfluß die „banale" Lagenänderung „vektorieller Moleküle" ein. Diese besteht in einer Drehung von „Molekülen" in ebenen Verbänden („quasikristallinische Drehung"), und einer „quasikristallinen Gleitung", die ununterbrochen durch beliebige metastabile banale Zwischenlagen hindurch vor sich gehen. Während die Drehung kleine Formänderungen bei starker spezifischer Verfestigung erzeugt, ruft die später einsetzende Gleitung größere Formänderungen unter geringer spezifischer Verfestigung hervor. Über den neuen Zustand werden keine bestimmten Aussagen gemacht. Die Forscher bezeichnen ihn nach dem Vorgange von Lehmann als erzwungene „Homöotropie", d. i. die gewaltsame Gleichlagerung vektorieller, aber in ihrer geometrischen oder energetischen Gestalt gewaltsam verzerrter Moleküle*). Diesem Zustand der „erzwungenen Homöotropie" wird rein empirisch eine Verfestigungswirkung zugeschrieben**), wogegen O. Lehmann aus der Lage geringsten Widerstandes gegen die deformierende Kraft eine Erhöhung der Plastizität mit wachsender Kraft herleitet.

Die hier entwickelte Kombination von kristallgeometrischer und banaler Lagenänderung nähert sich bereits stark den neuzeitlichen Anschauungen, wenn wir die „vektoriellen Moleküle"

*) O. Lehmann selbst a. a. O.: Erzwungene Homöotropie = gewaltsame Gleichrichtung der Moleküle in die Stellung geringsten Widerstandes gegen die deformierenden Kräfte.

**) Auf die bemerkenswerte Beziehung zwischen dem Verlauf der „Effektiv-Spannungskurven" und den „Fließliniensystemen" sowie auf die Einzelheiten der Verfestigungstheorie kann hier nicht eingegangen werden.

Digitized by Google

als „Gitterbereiche" auffassen, die „quasikristallinische" Drehung in ebenen Verbänden um „banale" Winkel mit der „Biegung", und die „quasikristallinische Gleitung" mit der „Translation" um nicht ganzzahlige Vielfache einer Deckschiebung sowie die „Verzerrung" der vektoriellen Moleküle mit der Verzerrung der Gitterbereiche identifizieren. Die „erzwungene Homöotropie" könnte als Ausdruck der infolge der Verformung entstandenen „Faserstruktur" angesehen werden. Die Theorie weist aber empfindliche Lücken auf, einmal hinsichtlich der kristallographischen Natur der „Drehachsen" und „Gleitrichtungen" in Kristallen und anderseits hinsichtlich des Betrages der Verzerrung. Gegen die Annahme der Metastabilität der Verzerrung ist einzuwenden, daß die Erscheinungen der Rekristallisation und der Kristallerholung mehr für einen instabilen Charakter der Verzerrungen sprechen, die nur durch die Hemmungen infolge der Inhomogenität der Lagenänderung am Ausgleich gehindert werden[6]). Die grundsätzliche Bedeutung der v. Moellendorff-Czochralskischen Arbeit besteht einmal in der scharfen Kritik der bis dahin wohl allgemein anerkannten Tammannschen Theorie, der Zurückweisung der „Amorphiehypothese", sodann in der bemerkenswerten Annäherung an die Auffassung der „Drehgleitung" in Kristallen.

Den Begriff der „Gleichrichtung" von Kristallelementen hat auch F. Körber[110]) zur Erklärung der Verfestigung von Kristallhaufwerken herangezogen. Körber weist darauf hin, daß schon eine besondere symmetrische Anordnung der Kristalle zur Erklärung der Verfestigung ausreichen würde, ohne daß man dem homöotropen Zustand besondere Eigenschaften zuschreibt, wie Lehmann, Moellendorff und Czochralski. Diese rein geometrische Verfestigung wird definiert dadurch, daß nur bei symmetrischer Lage der Gleitebenen zur Richtung der äußeren Kraft der Schubwiderstand einen Höchstwert hat. Die Lagenänderung vollzieht sich so, daß jeder Kristall im Haufwerk im Verlaufe der Formänderung einem Endzustand zustrebt, in dem die Gleitflächen symmetrische Lagen zur Richtung der äußeren Kraft einnehmen. Dazu ist notwendig, daß die Tammannsche kristallgeometrische Gleitung durch eine Drehung ergänzt wird, die infolge der beliebigen Anfangslage der Kriställchen banal ist, während über die kristallographische Lage der Drehachse bei Körber nichts ausgesagt wird.

Mit der Theorie steht der Röntgenversuch insofern im Einklang, als tatsächlich die Tendenz der Einstellung in die symmetrische Lage der Gleitebenen im Röntgenbild deutlich zum Ausdruck kommt (vgl. S. 70) und in der erreichten Endlage bei der Faserstruktur von Drähten in allen Fällen eine Symmetrieachse in oder in der Nähe der Kraftrichtung liegt, während bei der Walzstruktur das Ergebnis noch nicht endgültig feststeht. Ebenso vermag die Theorie Rechenschaft darüber abzulegen, daß große absolute Verfestigungen gerade bei nicht kubischen Kristallen festgestellt wurden, wo die singuläre Lage der Gleitfläche in der ungünstigsten Lage einen unendlich hohen Verformungswiderstand ergeben müßte, falls Gleitungen nach anderen kristallographisch ungleichwertigen Ebenen ausgeschlossen werden. [Vgl. auch Polanyi[6]), S. 213 d. Orig.]. Dagegen würden kubische Kristalle infolge der Wechselwirkung der gleichwertigen kristallographischen Gleitflächen nur einen relativen Höchstwert der Verfestigung zulassen. Trotz dieser qualitativen Übereinstimmung kann die Körbersche Vorstellung nicht zutreffen. Insbesondere von Polanyi[6, 114]) sind gewichtige Gründe vorgebracht worden, die gegen eine quantitative Erklärung der wirklichen Verfestigung durch eine reine Orientierungsverfestigung sprechen. Eine gewisse Unstimmigkeit der Theorie besteht auch darin, daß eine kristallgeometrische Gleitung verbunden mit banaler Drehung ohne eine, wenn auch geringfügige, Verzerrung der Gitterbereiche nicht denkbar ist, wenn es nicht zur Lückenbildung kommen soll. Es scheint, als ob Körber diese Möglichkeit nicht von der Hand weist, wenn er aus den Röntgenbildern schließt, daß eine Aufteilung des verformten Einzelkristalles in sehr kleine Bruchstücke mit differentieller

Digitized by Google

Orientierung erfolgen solle. Demgegenüber müßte auf die auf S. 86 gemachten Einwendungen verwiesen werden. Hiermit steht auch im Zusammenhang, daß Körber die Formverfestigung des Einzelkristalles ablehnt, welche von Polanyi und seinen Mitarbeitern[115]) durch besondere Versuchsanordnungen unter Ausschluß der Orientierungsverfestigung in hohem Maße sichergestellt wurde [vgl. R. Groß[27])].

Als diejenige Kombination von kristallgeometrischer und banaler Lagenänderung, welche mit dem Röntgenversuch am weitestgehenden in Übereinstimmung steht, wurde bereits in der Zusammenfassung auf S. 88 die Vorstellung der „Biegegleitung" bezeichnet. Ihr Schema ist bereits im Jahre 1898 von O. Mügge aus den kristallographischen Beobachtungen von deformierten Kristallen abgeleitet worden und in Abb. 4, S. 64, angegeben. Mügge war sich auch darüber klar, daß infolge der Verbiegung der Gleitflächen die Translation stark gehindert sein müßte*), doch hat er eine eigentliche Theorie der Verfestigung darauf nicht gegründet. P. Ludwik[112]) hat diesen Gedanken später für die Erklärung der Verfestigung von Metallen und Legierungen herangezogen. In seiner bekannten Arbeit über die Änderung der Metalle durch Kaltreckung und Legierung (1919) formulierte er seine Auffassung in der Weise: „Nach diesen Überlegungen wäre — wenigstens in erster Linie — die Verfestigung eines Kristalles durch Kaltreckung auf eine mit der Größe der Formänderung im allgemeinen stetig fortschreitende Blockierung von Gleitflächen (Hemmung von Translationen) durch atomare Umlagerungen (Raumgitterstörungen) zurückzuführen." Durch die mit der Deformation fortschreitende „Verbiegung" und „Verrammelung" von Gleitflächen und die Ausbildung der Homöotropie nach Lehmann, v. Moellendorff und Czochralski tritt nach Ludwik eine zunehmende Erhöhung der Fließgrenze, aber auch der Sprödigkeit ein, welche schließlich zum Bruch führt, wenn die inneren Reibungswiderstände die Kohäsion überschreiten. Hinsichtlich der „Raumgitterstörungen" sind bei Ludwik genaue geometrische Vorstellungen nicht zu finden. Aus dem Verhalten der Metalle bei wechselnden Beanspruchungen wird lediglich geschlossen, daß die Blockierung der Gleitflächen wegen des gerichteten Fließens eine unsymmetrische sein könnte. Es werden die energetischen Betrachtungen von Desch[113]) und Heyn[108]) über den Zustand der Störungszonen zugrunde gelegt. Es geht jedenfalls aus diesen Angaben hervor, daß Ludwik eine völlige Zerstörung des Raumgitters im Sinne der Amorphiehypothese für unmöglich hält und sich in dieser Hinsicht dem Standpunkt von v. Moellendorff und Czochralski vom Jahre 1913 nähert, aber von diesen durch die Betonung des instabilen Charakters der Störungen abweicht.

Eine wesentliche theoretische Vertiefung des Gedankens der „Biegegleitung" und ihre experimentelle quantitative Prüfung insbesondere an Einzelkristallen und Kristallhaufwerken von Zink, Zinn, Wismut, Aluminium und Blei verdankt man M. Polanyi und seinen Mitarbeitern H. Mark und E. Schmid (1921).

Das von diesen Forschern zugrunde gelegte Schema der Biegegleitung ist in Abb. 30 wiedergegeben. Der Vorgang der Verformung des Einzelkristalles wird hier als eine Gleitung nur gering (elastisch) verformter Gitterbereiche (Gleitlamellen) längs gekrümmter rationaler Gleitflächen und Gleitrichtungen aufgefaßt, somit keine Auflösung der Biegung in Drehung und Verzerrung vorgenommen **). Abb. 30 drückt auch die Vorstellung aus, daß die gleitenden Kristall-

*) O. Mügge[8, 18]) anläßlich der Verformung von Steinsalz: „Ein Druck $\perp$ [001] wird nicht nur Translation nach allen vier schräg dazu liegenden Flächen von {110} nach sich ziehen, sondern weil er diese Flächen schräg trifft, auch Biegungen derselben bewirken, welche jede einzelne Translation in hohem Grade stören müssen, so daß sie nur unter großer Reibung vor sich gehen kann."

**) Wörtlich: „Der Grundvorgang der Kristalldehnung ist also eine Biegegleitung, d. h. eine Gleitung entlang gekrümmten Gleitflächen unter gleichzeitiger Umbiegung der gleitenden und der benachbarten Gleitschichten."

Digitized by Google

schichten eng aneinanderhaften; dies wurde aber neuerdings angezweifelt (vgl. Groß). Die konvexe Seite jeder Gleitlamelle ist gedehnt, die konkave Seite gepreßt, und dementsprechend sind die Gitterabstände auf der einen Seite elastisch gedehnt, auf der anderen Seite elastisch verkürzt. Dadurch, daß die Verschiebung der Lamellen kein Vielfaches einer Deckschiebung ist, sind die Gittergeraden und Gitterebenen schräg oder senkrecht zur Gleitfläche an der Berührungsstelle unterbrochen.

Für die Formänderung in einem Kristallhaufwerk, welche zur Ausbildung einer Deformationsstruktur führt, ist außer der Art und Richtung des wirksamen Spannungsfeldes die Formänderung der Einzelkristalle ausschlaggebend. Diese wird im Vielkristall ebenso wie jene im Einzelkristall als Folge von Biegegleitungen angesehen, und zwar soll die Umorientierung eines Kristalls des Haufwerkes die gleiche sein, wie ein isolierter Einzelkristall sie bei gleicher Behandlung erfahren würde. Die Formverfestigung des Einkristalles wird anscheinend zum größten Teil auf die Blockierung der Gleitflächen infolge der Unterbrechung der Gitterebenen durch die Trennungsflächen zurückgeführt. Die Ausbildung einer neuen, die Trennungsfläche durchkreuzenden Gleitebene ist behindert. Daneben wird den elastischen Spannungen in den Gleitlamellen und den Spannungen, die längs der Berührungsstellen der Gleitebenen entstanden sind, eine Rolle zugeschrieben. Die Verfestigung des Kristallkonglomerats wird auf die Verfestigung der Einzelkristalle und auf die Hemmungen an den Korngrenzen zurückgeführt.

Es ist das Verdienst Polanyis und seiner Mitarbeiter, an Hand der genannten Vorstellungen ein anschauliches geometrisches Bild der strukturellen Veränderungen bei der plastischen Verformung gegeben zu haben. Es muß aber betont werden, daß die Notwendigkeit der „Biegegleitung" durchaus nicht in allen Fällen der Verformung sichergestellt ist, da die Biegegleitung bisher nur an solchen Kristallen beobachtet wurde, in denen sich wie bei Zink die ganze Umorientierung infolge der festen Einspannung in einzelnen Knickstellen vollzieht, die als geometrisch sich gleichbleibende Durchgangsstellen wirken, durch die der ganze Kristall nachwandert. Es wäre ebensogut denkbar, daß bei passender Wahl der Einspannung, und falls sich die Gitterverdrehung auf die gesamte Länge des Probestabes verteilt, wie dies bei kubischen Kristallen anscheinend der Fall ist, bei genügend kleinem Betrag von Gleitung und Drehung so geringe Verbiegungen stattfinden, daß die Entstehung und das Zurückbleiben nennenswerter elastischer Spannungen infolge der Verbiegung nicht erklärlich ist. Abgesehen davon ist auch nicht einzusehen, was für einen Effekt diese elastischen Spannungen in den verkrümmten Lamellen hervorrufen sollen. Das Schema führt zu einem System von Reckspannungen, wie sie etwa von Masing angenommen worden sind, und die nach unseren bisherigen Kenntnissen eher als eine Schwächung anzusehen sind. Ferner ist noch zu bemerken, daß bei Polanyi keine genauen Vorstellungen über die Beschaffenheit der „Trennungsflächen" zu finden sind. Einer gewöhnlichen Korngrenze sind sie auf keinen Fall gleichzusetzen, dagegen müßte man eher auf eine Annäherung an den amorphen Zustand aus dem Schema der Abb. 29 schließen, insofern hier starke überelastische Verzerrungen der Atome stattgefunden hätten.

Diesem Mangel der anschaulichen Vorstellung des Zustandes in den stark verzerrten Stellen der Gleitschichten sucht R. Groß[25]), der ebenfalls auf Grund seiner Versuche zur Annahme der „Biegegleitung" gelangt ist, dadurch abzuhelfen, daß er in Analogie zu geologischen Erscheinungen eine Struktur zugrunde legt, in der die Berührungsstellen der Gleitebenen eine Art Feinfältelung parallel zur Biegungsachse aufweisen, wovon man sich gelegentlich beim Aufreißen längs der Gleitfläche im weiteren Versuch der Translation überzeugen kann*). Diese kontinuier-

*) Hierauf hat auch bereits Polanyi hingewiesen.

Digitized by Google

liche Fältelung faßt Groß auch als Ursache der Gleitflächenblockierung auf, im Gegensatz zur unstetigen Unterbrechung der Gleitflächen durch die inneren Trennungsflächen M. Polanyis. Es scheint aber, als ob Groß neuerdings zu einer abweichenden Auffassung gelangt wäre. In dem Schema der Abb. 31 ist das Prinzip des konzentrischen Aneinanderhaftens der Gleitflächen zugunsten der Annahme der Entstehung spaltförmiger Räume mit einer „wilden Gitterverlagerung" aufgegeben worden, welche bereits S. 88 erörtert wurde. Versteht man unter dieser wilden Gitterverlagerung eine weitgehende Unordnung der Atome in den betreffenden Zipfeln, so würde sich diese Vorstellung ebenfalls stark der von der Theorie der amorphen Schichten vertretenen Anschauung nähern. Ein wesentliches Ergebnis der Arbeiten von R. Groß ist der Beweis für die kristallographische Natur der Drehachsen (Biegungsachsen) in Metallen[42]).

Auch die Theorie von A. Joffé[116]) nimmt bei der plastischen Formänderung von Steinsalzkristallen eine Kombination von Gleitung längs kristallographischer Ebenen mit banalen Drehungen um die Achse, aber nicht in, sondern senkrecht zur Gleitfläche an, wobei eine Unterteilung des Kristalles in Bruchstücke erfolgt. Auf eine nähere Kritik dieses Verformungsmechanismus, der mir experimentell nicht genügend begründet erscheint und ganz im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Forscher steht, soll hier in Anbetracht des provisorischen Zustandes der Theorie verzichtet werden. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Joffésche Erklärung der Verfestigung durch Kornverfeinerung die gleiche Kritik trifft wie alle übrigen derartigen Theorien, nämlich inwiefern ein feineres Korn den Verformungswiderstand in derartig hohem Maße erhöhen sollte, wie es bei der plastischen Formänderung beobachtet wird. Es erübrigt sich deshalb auch auf die Theorie von Jeffries und Archer[99]) näher einzugehen, welche unter Zugrundelegung des Gleitmechanismus die Verfestigung von Kristallhaufwerken in der steigenden Unordnung der Gleitebenen infolge der zunehmenden Zertrümmerung der ursprünglichen Kriställchen erblickt. Es ist nicht einzusehen, inwiefern ein häufigerer Richtungswechsel einen höheren Widerstand hervorrufen sollte als ein weniger häufiger, und vor allem spricht gegen eine steigende Unordnung der Gleitflächen der Röntgenversuch, der im Gegenteil die mit steigendem Verformungsgrad immer deutlicher hervortretende kristallographische Gleichrichtung der Körner anzeigt, worauf auch bereits F. Körber hingewiesen hat.

Während die vorgenannten Theorien über den Grad der Verzerrung des Elementarkörpers keine quantitativen Aussagen machen, außer daß die Verformung innerhalb gewisser über das elastische Maß nicht hinausgehender Verzerrungen liegt, werden in der Czochralskischen „Verlagerungstheorie" (1923)[22, 29, 118]) in den Stadien starker Verformung sehr große metastabile Verzerrungen der Elementarkörper angenommen, wobei „sich die Atomabstände immer mehr ausgleichen" *). Hierauf deutet auch die Aussage Czochralski a. a. O.: „Der von Tammann geforderte Nachweis, daß beim Kaltrecken eine Verwirrung der regelmäßigen Raumgitterstruktur eintritt, ist somit durch unwiderlegbare Tatsachen erbracht" (1914), und: „Diese Liniensysteme krümmen sich bei weiterer Formänderung mehr und mehr, und die ursprünglich regelmäßige Raumgitterstruktur wird allmählich völlig verwirrt." Diese Behauptung ist zur Erklärung der Erscheinung nicht notwendig und widerspricht allen Vorstellungen, die wir uns sogar bei dem „völlig gestörten" amorphen Zustand über die statistischen Verteilungen der Atome und Moleküle machen, um so mehr, als Czochralski es ausdrücklich ablehnt, den Zustand der erzwungenen Homöotropie mit dem amorphen Zustand gleichzusetzen. Genaue Vorstellungen dieses Zustandes, die zu einer quantitativen röntgenographischen Prüfung benutzt werden könnten, sind aber bisher nicht angegeben worden. Die angeführten Beweise für die „Raumgitter-

*) Czochralski vermerkt in [118]): Hieraus folgt, daß die Bewegung der Teilchen nicht ganzen Normalabständen entspricht, sondern beliebigen Bruchteilen von Atomabständen entsprechen kann.

Digitized by Google

störungen" (dislozierte Reflexionen, Röntgenversuche) sind nicht zwingend, insbesondere ist bei den Röntgenversuchen auf die Translation und Drehung des Kristallgitters gegenüber den primären Röntgenstrahlen nicht genügend Rücksicht genommen worden. Die von anderen Forschern angestellten Röntgenversuche haben im Gegenteil bisher keine Anzeichen einer Deformation des Elementarkörpers ergeben, welche die heutigen Grenzen der Versuchsfehler überschreitet. (Eine mittlere Abstandsänderung von $1‰$ würde sich bei Präzisionsmessungen bemerkbar machen.) Die gleiche Kritik trifft auch die noch radikalere „amorphe Theorie" von Beilby[96]) und Rosenhain[97]), welche, in ihren geometrischen Prinzipien auf die idealisierte Tammannsche Gleitung zurückgehend, einen „amorphen" Zustand der Grenzschichten zweier Gleitschichten annimmt. Diese Theorie ist nicht weit genug präzisiert, als daß sich daraus eine exakte gittertheoretische Auffassung des „amorphen" Zustandes der Metalle ableiten ließe. Abgesehen von den schwerwiegenden Einwänden von physikalisch-chemischer (Tammann, Mügge, Polanyi und Masing) als auch metallographischer Seite (Heyn, v. Moellendorff) sprechen auch andere Gründe dagegen. Nach den heutigen Vorstellungen bedeutet der amorphe Zustand eine qualitative und quantitative Unregelmäßigkeit der Atomlagen und Atomorientierungen um gewisse Mittelwerte, die von dem „Durchmesser" der Moleküle abhängen. Das Röntgenbild (Debye-Scherrer-Diagramm) einer amorphen Substanz würde hiernach einen bzw. mehrere sehr verwachsene Debye-Scherrer-Ringe neben unregelmäßiger Zerstreuung ergeben, doch ist in Metallen bisher nichts dergleichen gefunden worden. Allerdings ist hierbei vorausgesetzt, daß das Volumen der „amorphen" Schichten einen gewissen Grenzbetrag übersteigt, damit der Effekt merklich wird. Mit dünnen Schichten wäre der amorphen Theorie nicht geholfen, da sie gerade Zwischenschichten von mehr als molekularer Dicke fordert. Auch wenn der Ausdruck „amorph" nur im Sinne einer weitgehenden Gitterstörung zu verstehen wäre, würde dies dem Röntgenversuch widersprechen. Die Verfestigung wird anscheinend durch teilweise Vernichtung der Gleitflächen infolge der Zerstörung der regelmäßigen Kristallstruktur erklärt, wobei vorausgesetzt ist, daß solche amorphe Schichten tatsächlich fester sind als die ungestörten Kristallbereiche. [Wörtlich: „Es ist demnach einleuchtend, daß die sich auf den Gleitflächen bildenden veränderten Schichten — ob wir sie der unterkühlt-flüssigen amorphen Phase gleichsetzen oder nicht — keine Gleitflächen besitzen werden und infolgedessen als hartes sprödes Material auftreten müssen*)]. Diese Annahme ist aber experimentell noch keineswegs sichergestellt. Vielmehr fand O'Neill (1923), daß die Härte der amorphen Korngrenzen nicht höher ist als die der Kristalle.

Von den anderen Theorien der Kaltreckung und Verfestigung seien hier noch die Hypothesen der Modifikationsänderungen von Cohen[120]), Smits[121]), Lehmann[98]) erwähnt, da sie der Prüfung durch den Röntgenversuch leicht zugänglich sind. Nach Cohen tritt durch die Schubkräfte bei der plastischen Deformation eine partielle polymorphe Umwandlung des Metalles ein, während nach Smits polymorphe Modifikationen überhaupt stets Mischkristalle zweier Molekülarten sind und die Änderungen ihrer Eigenschaften bei der plastischen Deformation auf der Änderung der Molekularkonzentration durch Druck beruht. Auch O. Lehmann macht die Bildungen labiler Modifikationen durch Schubkräfte bei der Kaltverformung für die Änderungen der Eigenschaften verantwortlich, indem durch die Einlagerungen der anderen Modifikationen trotz der Gleichrichtung in die Lagen geringsten Widerstandes die Plastizität so herabgesetzt wird, „als wenn sich die Moleküle in die Lagen größten Widerstandes gegen die Schubkraft begäben" (erzwungene Homöotropie zweiter Art). Außer den thermodynamischen Ein-

*) Int. Z. Met. Bd. 5, S. 78. 1914.

Digitized by Google

wänden (Tammann) beweist auch der Röntgenversuch mit aller Schärfe, daß zwar in manchen Fällen Eigenschaftsänderungen von Metallen infolge der Kaltverformung (z. B. magnetisches Verhalten von Nickel-Eisenlegierungen) durch Erleichterung einer polymorphen Umwandlung entstehen können, daß aber im allgemeinen solche Umwandlungen nicht eintreten, falls sie im angewendeten Temperatur- und Druckbereich nicht zur stabilen Modifikation führen.

Schluß.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Theorien der plastischen Formänderung und Verfestigung im wesentlichen vom kristallstrukturellen Standpunkt aus beurteilt, der vorläufig dem Röntgenversuch allein zugänglich ist. Auf Grund des allgemeinen Prinzips der Lagenänderung ließen sich die bestehenden Theorien in ein Schema einreihen, aus dem sich die Vorstellung der als „Biegegleitung" bezeichneten Kombination von banaler und kristallgeometrischer Lagenänderung durch besondere Vertiefung und experimentelle Sicherstellung heraushebt. Es ist aber zu bemerken, daß auch diese Theorie gerade vom kristallographisch-geometrischen Standpunkt aus noch unbefriedigend ist und einer erheblichen Verfeinerung bedarf. Der wesentliche Punkt, in dem die besprochenen Theorien noch auseinanderklaffen, scheint der Zustand der Grenzschichten längs der Gleitflächen zu sein, der nur durch erhebliche Verfeinerung der experimentellen Anordnungen und Erweiterung unserer Kenntnisse der Gittermechanik in absehbarer Zeit geklärt werden könnte. Es ist naturgemäß nicht zu umgehen, daß bei einer Beurteilung der Theorien von einem einzigen Standpunkt aus die eine oder die andere in ihrer Bedeutung wechselt, je nachdem sie vom strukturellen, physikalisch-chemischen oder energetischen Standpunkt aus betrachtet wird. Der Verfasser glaubt aber, daß diese einseitige Stellungnahme zur Zeit noch begründet ist, da durch die Arbeiten von Polanyi und Masing und Fraenkel sowie G. Sachs bezüglich der zuletzt genannten Richtungen dies in ausgezeichneter Weise bereits geschehen ist. Eine umfassende Beurteilung wird m. E. erst dann möglich sein, wenn die Beziehungen zwischen Feinbau und physikalischen Eigenschaften der Kristalle auch quantitativ erforscht sein werden.

Literatur.

[1]) Heyn, E. in Martens-Heyn: Materialienkunde für den Maschinenbau. 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1912.

[2]) Polanyi, M.: Z. Elektrochem. Bd. 28, S. 16—20. 1921.

[3]) Carpenter, H. C. H. u. C. F. Elam: Proc. roy. soc. 100 A, S. 329—353. 1921; Z. Metallkunde Bd. 14, S. 434—435. 1922.

[4]) Czochralski, J.: Z. V. d. I. Bd. 67, S. 533—537 u. 587—592. 1923; Z. Metallkunde Bd. 15, S. 7—16. 1923.

[5]) Fränkel, H. W.: Die Verfestigung der Metalle durch mechanische Beanspruchung. Die bestehenden Hypothesen und ihre Diskussion. Berlin: Julius Springer 1920.

[6]) Masing, G. u. M. Polanyi: Kaltreckung und Verfestigung. Ergebnisse d. exakt. Naturw. Bd. 2, S. 177—245. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 1104—1107. 1924.

[7]) Reusch, E.: Pogg. Ann. Bd. 132. S. 441. 1867; u. Bd. 147, S. 307. 1872.

[8]) Mügge, O.: Neues Jahrb. f. Min. usw. Bd. 1, S. 145. 1889; Bd. 2, S. 55. 1892; Bd. 1, S. 145. 1899; Bd. 2, S. 55. 1889.

[9]) Mügge, O.: Neues Jahrb. f. Min. Bd. 2, S. 91. 1892; Bd. 1, S. 71. 1898.

[10]) Baumhauer, H.: Z. Krist. Bd. 3, S. 588. 1879.

[11]) Tschermak, G.: Min. Mitt. Bd. 4, S. 117. 1882.

[12]) Johnsen, A.: Neues Jahrb. f. Min. Bd. 23, S. 262, 263, 346. 1907; Bd. 1, S. 105. 1907; ferner Fortschr. d. Min. Krist. usw. Bd. 3, S. 93—140. 1913. Daselbst viele Literaturangaben.

[13]) Mügge, O.: Neues Jahrb. f. Min. usw. Bd. 1, S. 183. 1886; Bd. 1, S. 285. 1883.

Digitized by Google

[14]) Liebisch, Th.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1887, S. 435; Grundriß der physikalischen Kristallographie S. 449. 1896.

[15]) Rose, G.: Abh. Berl. Akad. 1868, S. 57.

[16]) Moellendorf, W. v. u. J. Czochralski: Z. V. d. I. Bd. 57, S. 931. 1913.

[17]) Polanyi, M. u. E. Schmid: Vortr. Phys. Ges. Berlin 1923, Verhandl. Dt. Phys. Ges. Bd. 4, 1923. Vgl. 6.

[18]) Mügge, O.: Neues Jahrb. f. Min. usw. Bd. 1, S. 71. 1898.

[19]) Mügge, O.: Neues Jahrb. f. Min. usw., Bd. 2, S. 209. 1895; Bd. 2, S. 80. 1900.

[20]) Joffé, A., M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky: Z. Phys. Bd. 22, S. 286. 1924.

[21]) Rinne, F.: Z. Krist. Bd. 59, S. 230. 1924.

[22]) Czochralski, J.: Z. Metallkunde Bd. 15, S. 60—67. 1923.

[23]) Gomperz, E. v.: Z. Phys. Bd. 8, S. 184. 1924.

[24]) Mark, H., M. Polanyi, E. Schmid: Z. Phys. Bd. 12, S. 58—116. 1922.

[25]) Groß, R.: Vortr. Phys. Ges. Berlin 1923; Z. Metallkunde Bd. 16, S. 18—23. 1924.

[26]) Körber, F.: Z. Elektrochem. Bd. 29, S. 295—303. 1923.

[27]) Wever, F.: Mitt. Eisenforsch. Düsseldorf Bd. 5, S. 69—77. 1924.

[28]) Ono, A.: Memoirs of the College of Engineering Kyushu Imperial University Bd. 2, Nr. 5, S. 241—260. 1922.

[29]) Czochralski, J.: Z. Metallkunde Bd. 15, S. 126—132. 1923.

[30]) Mark, H. u. K. Weißenberg: Z. Phys. Bd. 14, S. 328—341. 1923.

[31]) Hupka, E.: Phys. Z. Bd. 14, S. 317. 1923; Nature Bd. 91, S. 267. 1913.

[32]) Vgl. z. B. H. B. Keene: Phys. Z. Bd. 14, S. 903. 1913; Nature Bd. 91, S. 607. 1913; K. E. F. Schmidt: Phys. Z. Bd. 17, S. 554. 1916.

[33]) Glocker, R.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 377—379. 1924.

[34]) Ettisch, M., M. Polanyi, K. Weißenberg: Z. Phys. Bd. 7, S. 181. 1921; Z. phys. Chem. Bd. 99, S. 332. 1921. — Burger, M. C.: Physica Bd. 1, S. 214. 1921.

[35]) Heyn, E. vgl. Martens-Heyn.

[36]) Czochralski, J.: Int. Z. Metallogr. Bd. 8, S. 1—43. 1916.

[37]) Z. B. W. Deutsch: ebenda S. 44; C. Chappel: Ferrum Bd. 13, S. 6—27. 1915/16; F. Fischer: Krupp-Mon.-Ber. Bd. 4, S. 77—114. 1923.

[38]) Vgl. z. B. E. Wetzel: Mitt. Metallforsch. Bd. 1, S. 24—40. 1922; Z. Metallkunde Bd. 16, S. 65—67. 1924; Th. K. Rose: Inst. of Met. (II) Bd. 10, S. 150—174. 1913; vgl. Int. Z. Metallogr. Bd. 5, S. 228—230. 1914.

[39]) Sachs, G.: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle. Leipzig 1925.

[40]) Leonhardt, J.: Z. Kristall. Bd. 61. 1924.

[41]) Groß, R.: Vortr. Dt. Ges. Metallkunde Frankf. 1924; Z. Metallkunde Bd. 16, S. 344—352. 1924.

[42]) Geibel: Z. anorg. Chem. Bd. 69, S. 38—46. 1910; Bd. 70, S. 250—254. 1911.

[43]) Masing, G.: Z. Metallkunde Bd. 12, S. 457—498. 1920; vgl. auch Fußnote 6.

[44]) Sykes: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Nr. 1032, S. 1. 1921.

[45]) Bain, E. C. u. Zay Jeffries: Chem. Met. Eng. Bd. 25, S. 775. 1921.

[46]) Taylor, G. J. u. F. Elam: Proc. Roy. Soc. 102, S. 643. 1923.

[47]) Polanyi, M.: Z. Phys. Bd. 7, Nr. 3, S. 149—180. 1921.

[48]) Canac, F.: Ann. Physik Bd. 9, S. 153—246. 1921.

[49]) Ludwik, P.: Int. Z. Metallogr. Bd. 8, S. 53—57. 1916.

[50]) Sterzel, K. A.: Z. techn. Phys. 1914, Heft 1/4.

[51]) Nishikawa, S. u. G. Asahara: Phys. Rev. Bd. 15, S. 38. 1920.

[52]) Glocker, R.: nach Ewald, P. P.: Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923.

[53]) Schlechter, E.: Diss. Stuttgart 1922.

[54]) Glocker, R.: Phys. Z. Bd. 17, S. 488. 1916.

[55]) Vgl. auch J. A. Hedvall: Arkiv för Kemi, Mineralogi ock Geologi, K. Svenska Vetenskapsakademien Bd. 8, Nr. 11. 1921.

[56]) Debye, P.: Ann. Physik Bd. 43, S. 49. 1914.

[57]) Laue, M. v.: Ann. Physik Bd. 43, S. 1561. 1913.

[58]) Born, M.: Phys. Z. Bd. 13. 1912.

[59]) Brillouin, L.: Ann. Physik (9) Bd. 17, S. 120. 1922.

Digitized by Google

[60]) Faxén, H.: Ann. Physik Bd. 54, S. 615—620. 1918; Z. Phys. Bd. 17, S. 266—278. 1924.

[61]) Wellenlängen nach M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1924.

[62]) Clarke, G. L. u. W. Duane: Journ. opt. Soc. Bd. 7, S. 455. 1923; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, Nr. 4, S. 131—135. 1923.

[63]) Jaeger, F. M.: Koningl. Akad. Wetenschapp, Amsterd. Proced. Bd. 18, Nr. 9, S. 3.

[64]) Rinne, F.: Ber. sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., Leipzig Bd. 17, S. 223. 1915.

[65]) Aminoff, G.: Geol. Förening i. Stockholms Förhandlinger Dez. 1919, Nr. 13, S. 534.

[66]) Schiebold, E. in Rinne, F.: Kristallogr. Formenlehre usw.: 4—5. Aufl., S. 237. Leipzig 1922.

[67]) Uspenski und Konobejewski: Z. Phys. Bd. 16, S. 215. 1923.

[68]) Mark, H. u. K. Weißenberg: Z. Phys. Bd. 14, S. 328. 1923.

[69]) Laue, M. v.: Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wiss., math.-phys. Klasse S. 303—322. 1912.

[70]) Laue, M. v.: Enzyklop. d. math. Wissensch. Bd. 5, Art. 24, Wellenoptik; Ann. Physik Bd. 41, S. 998. 1913.

[71]) Bragg, W. L.: Proc. of the Roy. soc. of London, Ser. A, Bd. 89, S. 468—489. 1914; ferner W. H. und W. L. Bragg: Abhandl. a. d. Jahren 1913/1914. Zusammenfassung und Übersetzung in Z. anorg. Chem. Bd. 90, S. 153. 1915.

[72]) Ewald, P. P.: Ann. Physik Bd. 44, S. 257. 1914.

[73]) Zusammenfassung in M. Born: Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1923.

[74]) Darwin, G. G.: Phil. Mag. Bd. 27, S. 315 u. 675. 1914.

[75]) Ewald, P. P.: Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern (Kristallen). Dissert. München 1912; Ann. Physik Bd. 49, S. 1—38, 117—143. 1916. Zur Begründung der Kristalloptik. Leipzig: J. A. Barth 1918.

[76]) Debye, P.: Ann. Physik Bd. 46, S. 809. 1915.

[77]) Bragg, W. H.: Phil. Mag. Bd. 27, S. 881. 1914.

[78]) Compton, H.: Nature Mai 1915; Phys. Rev. Bd. 9, S. 29. 1917.

[79]) Bragg, W. L., James u. Bosanquet: Phil. Mag. Bd. 41, S. 309. 1921.

[80]) Glocker, R. u. E. Kaupp: Z. Phys. Bd. 5, S. 389. 1921.

[81]) Sommerfeld, A.: Die Erforschung des Atoms. Vortr. preuß. Akad. d. Wiss. 16. II. 1924. „Strahlentherapie" Bd. 16. 1924.

[82]) Wentzel, G.: Z. Phys. Bd. 22, S. 193. 1924.

[83]) Darwin, C. G.: Phil. Mag. 1917.

[84]) Seemann, H.: Ann. Phys. Bd. 53, S. 451. 1916.

[85]) Broglie, M. de u. F. A. Lindemann: Comptes Rendus Bd. 158, S. 914. 1914; Journ. de phys. Bd. 4, S. 265. 1914.

[86]) Rohmann, H.: Phys. Z. Bd. 15, S. 511 u. 715. 1914.

[87]) Weißenberg, K.: Ann. Physik Bd. 69, S. 409. 1922.

[88]) Die Gleichrichtung der Kristalle ist von mehreren Autoren fast gleichzeitig röntgenographisch festgestellt worden. Zuerst wohl von S. Nishikawa und G. Asahara [Lit. [52])], 1920; von Joffé und Kirpitschewa: Phil. Mag. Bd. 6, S. 43. 1921; Zay Jeffries u. E. C. Bain: Engg. Bd. 25, S. 775. 1921; in Deutschland unabhängig hiervon zuerst von K. Becker, R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 5, S. 61. 1921; sowie M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg: Z. Phys. Bd. 7, S. 181. 1921.

[93]) Über das Drehkristallverfahren vgl. E. Schiebold: Z. Phys. Bd. 9, S. 180. 1922; M. Polanyi: Naturwissensch. Bd. 9, S. 337. 1921; Z. Phys. Bd. 7, S. 149. 1921; M. Polanyi u. K. Weißenberg: Z. Phys. Bd. 9, S. 123. 1922; Bd. 12, S. 58, 78 u. 111. 1923.

[94]) Weißenberg, K.: Z. Phys. Bd. 23, S. 229. 1924.

[95]) Körber, F.: Z. Elektrochem. Bd. 29, S. 295. 1923.

[96]) Beilby, G. T.: Inst. of Met. (II) Bd. 6, S. 5—43. 1911.

[97]) Rosenhain, W.: Int. Z. Metallogr. Bd. 5, S. 65—106. 1914.

[98]) Lehmann, O.: Ann. Physik (4) Bd. 50, S. 555—599. 1916.

[99]) Zay Jeffries u. R. S. Archer: Chem. Metall. Engg. Bd. 24, S. 1057. 1921; ebenda Bd. 26, S. 249. 1922.

[100]) Wood, R. W.: Phys. Z. Bd. 10, S. 916. 1903.

[101]) Mohr, O.: Abhandlungen aus dem Gebiet der technischen Mechanik. Berlin 1914.

[102]) Prandtl, L.: Götting. Nachr. 1920, S. 74; Z. angew. Math. Bd. 1, S. 15. 1921.

Digitized by Google

[103]) Hencky, H.: Z. angew. Math. Bd. 3, S. 241. 1923.
[104]) Tammann, G.: Lehrbuch der Metallographie. Leipzig und Hamburg 1914.
[105]) Mügge, O.: Neues Jahrb. Bd. 1, S. 155. 1898.
[106]) Heyn, E.: Int. Z. Metallogr. Bd. 5, S. 82. 1914; Stahleisen Bd. 37, S. 442. 1917.
[107]) Masing, G.: Ber. d. Dt. Phys. Ges. Bd. 21, S. 686. 1919; u. S. 846. 1918; Z. Metallkunde Bd. 12, S. 33—34. 1920.
[108]) Heyn, E.: Z. V. d. I. Bd. 44, S. 433 u. 503. 1900.
[109]) Osmond, Frémont u. Cartaud, Rev. Métall. Bd. 1, S. 11. 1904.
[110]) Körber, F.: Mitt. Eisenforsch. (II) Bd. 3, S. 1. 1922; Stahleisen Bd. 42, S. 367. 1922.
[111]) Vgl. [67]).
[112]) Ludwik, P.: Z. V. d. I. Bd. 63, S. 142. 1919.
[113]) Desch, C. H.: „Metallographie" S. 208. Leipzig 1914.
[114]) Polanyi, M.: Naturwissensch. Bd. 10, S. 411. 1922.
[115]) Polanyi, M. u. E. Schmid: Vortr. Phys. Ges. Berlin 1923, Auszug Vortr. d. Dt. Phys. Ges. Bd. 4. 1923.
[116]) Joffé, A., M. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky: Z. Phys. Bd. 22, S. 286. 1924.
[117]) Masing, G.: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. Bd. 3, Nr. 1 S. 231—239, 1923.
[118]) Czochralski, J.: Z. V. d. I. Bd. 67, S. 553. 1923.
[119]) Czochralski, J.: Z. Metallkunde Bd. 15, S. 7. 1923; Mod. Metallkunde. Berlin 1924.
[120]) Cohen, E.: Trans. Faraday Soc. (II) Bd. 10 1915; Z. phys. Chem. Bd. 80. 1915; Int. Z. Metallogr. Bd. 6, S. 284. 1915.
[121]) Smits, A.: Z. phys. Chem. Bd. 76, S. 444. 1911.
[122]) Sachs, G. u. E. Schiebold: Die Naturwissenschaften Jg. 13, S. 964. 1925.

Anm.: Zu Fußnoten 69—84 und 89—92 vgl. Anm. S. 84).

Die Härtung der Metalle.

Von **G. Sachs** [1]).

Metalle lassen sich bekanntlich durch Legierung wie durch Kaltverformung härten, einige Legierungen außer durch Verformung auch noch durch Wärmebehandlung. Die Veränderung der Eigenschaften in allen drei Fällen zeigt eine Anzahl auffallender Parallelen, die auf eine gemeinsame Ursache aller Härtungsvorgänge hinweisen. Es sei daher im folgenden der Versuch unternommen, in Anlehnung an vielfach vertretene Anschauungen [2]) eine einheitliche Deutung der Härtungsvorgänge zu geben.

Härtung durch Kaltverformung (Verfestigung).

Die hohe Formänderungsfähigkeit der meisten Metalle bis zu Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes — sowie einiger nichtmetallischer Stoffe, wie Steinsalz — geht einem geringen Widerstand gegen die ersten Verformungen parallel. Der Bau dieser Stoffe ist durch hohe Symmetrie ausgezeichnet. Ihr Gitter weist insbesondere eine oder mehrere Flächen auf, die völlig gleichmäßig und am dichtesten von allen möglichen Flächen mit Atomen einer Art besetzt sind; dagegen ist der Abstand der Atome in der Richtung senkrecht zu diesen Flächen besonders groß. Die am dichtesten besetzten Gitterflächen scheinen ausnahmslos die bevorzugte Gleitfläche [3]) darzustellen [4]).

[1]) Original Z. Metallkunde Bd. 17, S. 85—93. 1925.

[2]) Besonders Ludwik, P.: Z. V. d. I. Bd. 63, S. 142—144. 1919; vgl. Stahleisen Bd. 41, S. 269. 1921.

[3]) Mark, H., M. Polanyi u. E. Schmid: Z. Phys. Bd. 12, S. 58, 116. 1922; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 32—33. 1924. — Masing, G. u. M. Polanyi: Ber. exakt. Naturwissensch. Bd. 2, S. 147—245. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 104—107. 1924; Moellendorff, W. v. u. J. Czochralski: Z. V. d. I. Bd. 57, S. 931—935. 1913.

[4]) Inzwischen hat F. S. Goucher (Phil. Mag. (6) Bd. 48, S. 229—49, 800—19. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 17, S. 66/67. 1925) bei Wolfram nicht die dichtest besetzte Rhombendodekaederfläche, sondern die

Digitized by Google

Die Untersuchungen an einzelnen bildsamen Kristallen lehren einige höchst merkwürdige Tatsachen. Bei einem in allen Querschnitten gleichartig beanspruchten Kristall sind unendlich viele gleichwertige Gleitebenen vorhanden. Trotzdem zeigt die Erfahrung, daß zunächst nur eine sehr beschränkte Anzahl von Gleitebenen zur Wirkung kommt. Und zwar ist der Abstand dieser Gleitebenen voneinander um so kleiner, je höher die Versuchstemperatur liegt[1]). Hieraus folgt, daß eine Gleitung in einer zufällig bevorzugten Gleitebene den Zustand des benachbarten Materials so erheblich verändert, daß erst viele Tausende von Gitterabständen von dieser Gleitebene entfernt wieder annähernd gleiche Verhältnisse wie in der Umgebung der ersten Gleitebene vor der Gleitung vorliegen.

Diese Materialveränderung scheint jedoch keineswegs unmittelbar nach Beginn der Gleitung einzutreten. Die Gleitungen gehen vielmehr in der Regel ruckweise vor sich[2]). Das Zerreißdiagramm eines Einkristalls zeigt infolgedessen viele Zacken. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß der Vorgang der Gleitung auch bei formänderungsfähigen Stoffen ähnlich wie bei spröden Stoffen beginnt: Mit dem Einsetzen der Gleitung fällt zunächst der weitere Widerstand gegen das Gleiten. Während aber bei spröden Stoffen durch das Gleiten eine Loslösung der Teilchen voneinander hervorgerufen wird, ist dies bei den bildsamen Stoffen nicht der Fall. Bei diesen bleibt die Anziehung der Atome in der Richtung normal zur Gleitfläche — ihre Kohäsion — groß genug, um den Zusammenhang des Materials aufrechtzuerhalten.

Im weiteren Verlauf der Gleitung wird die Gleitbewegung also wieder aufgefangen. Der Widerstand des Materials ist infolge der Gleitbewegung gewachsen, der Stoff hat sich verfestigt. Diese Verfestigung ist in der Regel mit einem Spröderwerden des Stoffes verbunden.

Der ganze Vorgang läßt sich vergleichen mit dem Lauf einer Kugel auf einer gewellten, schiefen Ebene, deren Wellen von oben nach unten immer kürzer werden. Wird die Kugel auf den ersten Wellenberg emporgehoben, so gerät sie in beschleunigte Bewegung, solange die Stoßverluste an den Wellen klein sind. Da diese jedoch ständig größer werden, wird nach einiger Zeit die Bewegung der Kugel wieder verzögert, bis sie schließlich in einem Wellental zum Stehen kommt.

Dieser Vergleich veranschaulicht unmittelbar den Kern der hier vertretenen Anschauung. Durch den Gleitvorgang wird die Gleitfläche aufgerauht, es entstehen „Gitterstörungen“[3]), und im Stoff bleiben elastische Spannungen[4]) zurück, die von Ort zu Ort schnell wechseln. Für die Verfestigung maßgebend würden wir wieder in Anlehnung an das Bild die Neigung der Wellen

---

Granatoederfläche (112) als Gleitfläche gefunden. Jedoch will B. Schmidt (Dr.-Diss., Greifswald 1924) auf Grund von Ätzerscheinungen die Rhombendodekaederfläche als Gleitfläche ansprechen; bei dem wie Wolfram körperzentrierten Eisen glaubt O'Neill (J. Iron Steel Inst. Bd. 109, S. 93—108. 1924, I) bei Druck- und Zugversuchen ebenfalls Gleitungen auf der Rhombendodekaederfläche beobachtet zu haben.

[1]) Groß, R.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 18—23. 1924. [2]) Siehe Fußnote 3 S. 99.

[3]) Solche Gitterstörungen sind natürlich als Annäherung an den amorphen Zustand anzusehen. Die Amorphiehypothese nimmt jedoch nicht eine Amorphisierung des Stoffes im oben besprochenen Sinn an, sondern sieht die fortschreitende Amorphisierung in der Zunahme des Mengenanteiles an amorphem, völlig unkristallinischem Material. Abgesehen davon sieht die dargelegte Anschauung elastische Spannungen als maßgebend an, also Gitterstörungen, die die Gitterkonstanten höchstens um 1% ändern. Dies steht mit dem Röntgenversuch in völliger Übereinstimmung. (Schiebold, E.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 417—425, 462—481. 1924.) Die Atomabstände in amorphem Material weichen dagegen in weit stärkerem Maße voneinander ab, als daß sie sich auf elastische Formänderungen von der bei kristallinen Stoffen beobachteten Größenordnung zurückführen ließen; vgl. C. V. Raman u. K. R. Ramanathan: Proc. Indian Assoc. Cultiv. Science Bd. 8, S. 127—162. 1923.

[4]) Heyn, E.: Metall Erz Bd. 15, S. 411—422, 436—441. 1918; vgl. Z. V. d. I. Bd. 62, S. 499. 1918; G. Masing: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 257—264 u. 399—402. 1924; Naturwissensch. Bd. 12, S. 837—843. 1924; Bd. 13, S. 115. 1925; M. Polanyi u. G. Schmidt: Z. techn. Phys. Bd. 5, S. 580—589. 1924.

Digitized by Google

ansehen. Diese wächst einerseits mit zunehmender Höhe der Wellen, anderseits mit abnehmender Länge. Die Verfestigung wäre also um so größer, je größer die Gitterstörungen oder elastischen Spannungen sind und je schneller sie wechseln[1]).

Wir machen nun die Annahme, daß entsprechend Abb. 1 und 2 mit zunehmender Verformung und Verfestigung sowohl die Größe der inneren Spannungen als auch die Periode ihrer

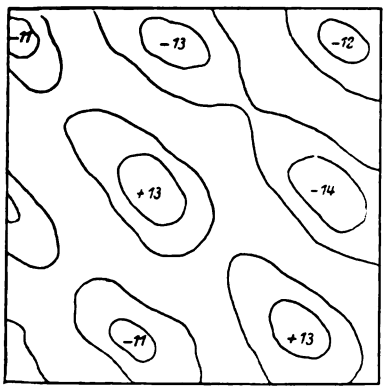


Abb. 1. Spannungszustand in einem schwach verfestigten Stoff.

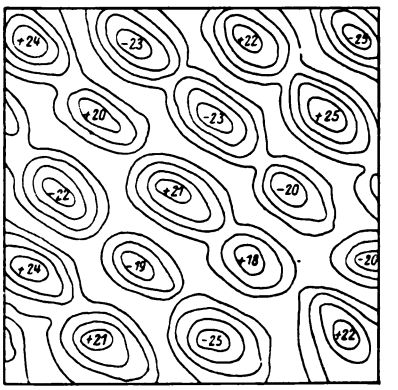


Abb. 2. Spannungszustand in einem stark verfestigten Stoff.

Zu Abb. 1 und 2. Die beigeschriebenen Zahlen geben Spannungshöchstwerte an. Die Linien verbinden Orte gleicher Spannung.

Veränderung zunimmt. Die Linien in Abb. 1 und 2 mögen Orte verbinden, denen gleiche Werte irgendeiner Funktion des Spannungszustandes zukommen, die für bleibende Formänderungen

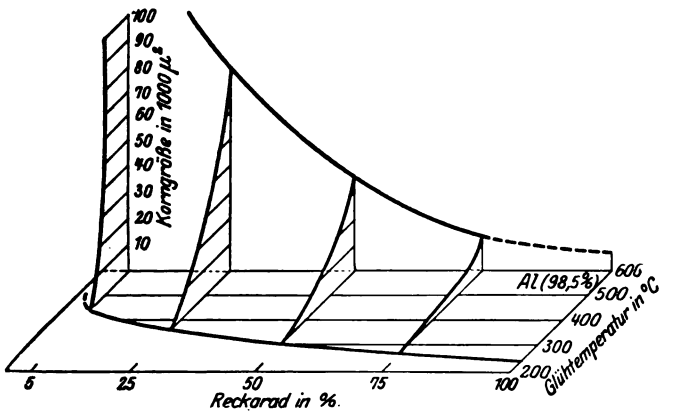


Abb. 3. Rekristallisationsdiagramm von Aluminium. Korngröße in Abhängigkeit vom Reckgrad und der Glühtemperatur. (Glühdauer 30 min.)

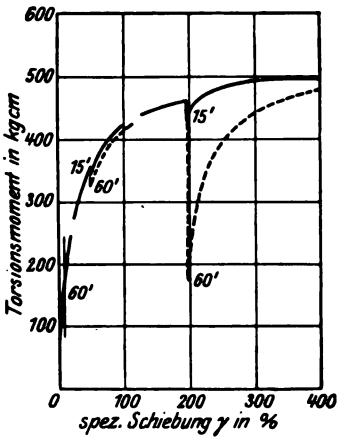


Abb. 4. Wirkung des Glühens (300°) auf der Streckgrenze von Kupfer beim Torsionsversuch. Nach kleinen Verdrehungen wird die Streckgrenze durch 60 min langes Glühen nicht verändert, nach längerem Glühen um so stärker, je höher die vorangegangene Verformung ist. Nach Ludwik.

ausschlaggebend ist, also etwa der größten Schubspannung. Die beigeschriebenen Zahlen deuten die Größe der Höchstspannungen an. Die Abbildungen gestatten uns dann, einige eigentümliche Gesetzmäßigkeiten der Rekristallisation abzulesen, sobald wir weiter annehmen, daß mechanische Erweichung und Rekristallisation darauf beruhen, daß sich bei Temperaturerhöhung die Gitter-

[1]) Dies erklärt, weshalb noch so große innere Spannungen keine Verfestigung hervorrufen, wenn sie in makroskopisch nachweisbaren Bereichen annähernd gleichmäßig bleiben (Reckspannungen); vgl. G. Masing: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 257—264, 301—307. 1924.

Digitized by Google

verkrümmungen durch plastische Verformungen im Inneren des Stoffes ausgleichen, und zwar gilt folgendes:

1. Die Rekristallisation und Erweichung setzen bei um so niedrigeren Temperaturen ein, je stärker die Verfestigung des Stoffes ist, vgl. Abb. 4[1]).

2. Das Korn wird nach der Rekristallisation um so feiner, je stärker die Verfestigung war. Die Kornverhältnisse nach der Rekristallisation veranschaulicht das Rekristallisationsdiagramm in Abb. 3[2]).

Nach dieser Anschauung beruht die mechanische Erweichung auf einem Ausgleich der inneren Spannungen oder Glättung der Gleitebenen und kann ohne wesentliche Orientierungsänderungen der Kristallbereiche vor sich gehen[3]). Dies erklärt die Beobachtungen, daß die Struktur nach der Rekristallisation nicht regellos, sondern gesetzmäßig zur Deformationsstruktur orientiert ist[4]). Erst bei höheren Temperaturen, als die mechanische Erweichung einsetzt[5]), findet demnach anscheinend die Bildung eines sichtbar neuen Korns, also das Umschnappen von Kristallbereichen in neue Lagen stärkerer Entlastungsmöglichkeit statt.

Eine weitere Gesetzmäßigkeit der Rekristallisation, die durch Abb. 4 veranschaulicht wird, bietet noch der Deutung Schwierigkeiten: Proben eines Stoffes, die auf gleiche Weise unvollständig geglüht werden, sind nach dem Glühen u. U. um so weicher, je stärker die vorangegangene Verformung war[1]). Vielleicht ist die Ursache dieser eigenartigen Erscheinung im dynamischen Mechanismus des Rekristallisationsvorganges zu suchen[6]).

Härtung durch Aufnahme eines Zusatzes in feste Lösung.

Die hier dargelegte Anschauung über die Ursache der Verfestigung sieht der in weiten Kreisen anerkannten Theorie der Legierungshärtung sehr ähnlich. Als Ursache der härtenden Wirkung von Zusätzen, die in fester Lösung aufgenommen werden, wird hiernach die Störung durch die Atome des zugesetzten Stoffes im Gitter des lösenden angenommen. Ob die Aufnahme eines Zusatzes in feste Lösung ein Sprödewerden des lösenden Stoffes hervorruft, ist unklar[7]). Sicher ist

---

[1]) Ludwik, P.: Int. Z. Metallogr. Bd. 8, S. 53—67. 1916.

[2]) Czochralski, J.: Int. Z. Metallogr. Bd. 8, S. 1—43. 1916; Metall Erz Bd. 13, S. 381—393. 1916. — Schottky H. u. H. Jungbluth: Krupp. Monatsh. Bd. 4, S. 197—204. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 17. 1924; Stahleisen (I) Bd. 44, S. 603—604. 1924; P. Oberhoffer u. W. Oertel: Stahleisen Bd. 44, S. 560—561. 1924.

[3]) Siehe Fußnote 3 S. 100.

[4]) Ettisch, M., M. Polanyi u. K. Weißenberg: Z. phys. Chem. Bd. 99, S. 332. 1921. — Schröder, E. u. G. Tammann: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 201—206. 1924. — Glocker, R. u. E. Kaupp: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 377—379. 1924.

[5]) Carpenter, H. C. H. u. C. F. Elam: J. Inst. Metals (I) Bd. 25, S. 259—307. 1921.

[6]) Der Umstand, daß der Kristallisationsvorgang dynamischen Gesetzen unterliegt, erklärt auch die Wirkung der Erwärmungsgeschwindigkeit. Bei schneller Erwärmung bildet sich ein feineres Korn als bei langsamer (Masing, G.: Z. Metallkunde Bd. 12, S. 33—43. 1920. — Carpenter, H. C. H. u. C. F. Elam: Proc. of the roy. soc. of London, Ser. A, Bd. 100, S. 329—353. 1921. — Röhrig, H.: Z. Metallkunde Bd. 16. S. 265—270. 1924.) Entsprechend müßte bei schneller Erwärmung die mechanische Erweichung weitgehender sein als bei langsamer. Dahingehende Versuche des Verfassers an Kupferdrähten ergaben den erwarteten Effekt, jedoch nur in schwachem Maße.

[7]) Inzwischen ist bei einer großen Zahl von Mischkristallen der Nachweis gelungen, daß Aufnahme eines Zusatzes in feste Lösung eine Herabsetzung der Formänderungsfähigkeit — gemessen an der Querschnittsverminderung beim Zugversuch und der Torsionsfähigkeit — zur Folge hat. Und zwar gehen, wie die im folgenden dargelegte Anschauung erwarten läßt, Erhöhung der Härte und Herabsetzung der Formänderungsfähigkeit bei Mischkristallbildung Hand in Hand, so daß verhältnismäßig harte Legierungen auch verhältnismäßig spröde sind. (Saeftel, F. u. G. Sachs: Z. Met. Bd. 17, S. 155—161, 258—264, 294—298. 1925.)

Digitized by Google

jedoch, daß die Legierungen mittlerer Konzentrationen in lückenlosen Mischkristallreihen merklich spröder als die reinen Stoffe sind[1]). Die Dehnung nimmt dagegen bei Legierungsbildung häufig zu. Die Dehnung bildet aber kein Maß für die Formänderungsfähigkeit, sondern für die Verfestigungsfähigkeit eines Stoffes, d. i. seine Fähigkeit, durch Kaltverformung gehärtet zu werden[2]). So sind α-Messinge trotz höherer Dehnung[3]) offenbar spröder als Kupfer, da sie beim Druckversuch brechen, Kupfer dagegen nicht[4]).

Feste Lösungen, die unmittelbar an die reinen Metalle anschließen und durch Vorsetzen des Buchstabens α gekennzeichnet werden, sind in der Regel so aufgebaut, daß ein Atom des gelösten Stoffes ein Atom des lösenden ersetzt. Andere vermutete Anordnungen — wie die Zwischenlagerung der gelösten Atome zwischen den Atomen des lösenden Stoffes[5]) oder Ersatz mehrerer Atome des lösenden Stoffes durch Molekülgruppen einer Verbindung[6]) — sind bisher bei α-festen Lösungen nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Letztere Anordnung scheint jedoch bei intermediären Mischkristallen vorzukommen[7]).

Nach den Untersuchungen Norburys[8]) geht die härtende Wirkung von Zusätzen, die unter Mischkristallbildung aufgenommen werden, in vielen Fällen den hierbei eintretenden Größenveränderungen des Gitters oder des Volumens, das die Summe der Atomanteile der beiden Atomarten einnimmt (mittleres Atomvolumen), parallel. Mit der Streckung oder Stauchung des Gitters ist dann also eine Störung des Gitters, eine Aufrauhung der Gleitebenen verbunden, die wesentlich von der Änderung des Atomvolumens abhängt. Haben beide Stoffe in reiner Form das gleiche Gitter, so entspricht das mittlere Atomvolumen annähernd der Mischungsregel[8]). Jedoch ist diese Beziehung nicht allgemein sichergestellt und in vielen Fällen nicht genau gültig. Bei verschiedenem Gitterbau der beiden Stoffe in reiner Form lassen sich aus ihrer Atomgröße keine Schlüsse auf das zu erwartende mittlere Atomvolumen der Legierung ziehen. Wie in der Kristallographie schon lange bekannt ist[9]), wirkt ein Stoff, der in einer festen Lösung in ein anderes Gitter gezwungen ist, als er in reiner Form besitzt, auf das Volumen so ein, als ob er ein ganz anderes Volumen hätte als in reiner Form. Unter Zugrundelegung dieses fiktiven Volumens entspricht das mittlere Atomvolumen der Mischkristalle wieder angenähert der Mischungsregel. Die vielfach vertretene Anschauung, daß das Atomvolumen von Mischkristallen infolge chemischer Affinität zwischen den Komponenten kleiner ausfällt als der Mischungsregel entspricht, ist häufig nicht stichhaltig, da der verschiedene Bau der Komponenten nicht berücksichtigt wird[6]).

Die Mischkristalle zwischen Gold und Silber, die gleich groß und ähnlich gebaut sind, scheinen ein größeres Gitter als ihre Bestandteile zu besitzen[10]). Ist das Gitter dieser Legierungen ebenso

[1]) Geibel, W.: Z. anorg. Chem. Bd. 69, S. 38—46. 1910; Bd. 70, S. 240—254. 1911. — Kurnakow, N. S. u. S. F. Zemczuzny: Jahrb. Radioakt. Bd. 11, S. 1—16. 1914 — Sedström, E.: Doktorarbeit, Lund 1924.

[2]) Sachs, G.: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, S. 29. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1925.

[3]) Körber, F. u. W. Rohland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 5, S. 55—68. 1924; vgl. Stahleisen (I) Bd. 44, S. 290. 1924.

[4]) Sachs, G.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 55—58. 1924.

[5]) Westgren, A. u. G. Phragmen: Z. phys. Chem. Bd. 102, S. 1—25. 1922. — Wever, F.: Mitt. Eisenforsch. Bd. 3, S. 45—46. 1921.

[6]) Norbury, A. L.: Trans. Faraday Soc. Bd. 19. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 282—283. 1924.

[7]) Jette, E. R., G. Phragmen u. A. F. Westgren: J. Inst. Metals (I) Bd. 31, S. 193—215. 1924.

[8]) Grimm, H. G. u. K. F. Herzfeld: Z. Phys. Bd. 16, S. 77—83. 1923.

[9]) Vgl. G. Tschermak: Lehrb. der Mineralogie, 7. A. Wien u. Leipzig: Hölder 1915.

[10]) McKeehan, L. W.: Phys. Rev. Bd. 19, S. 424—432. 1922.

Digitized by Google

groß wie das ihrer Komponenten, so läßt sich ihre verhältnismäßig hohe Härte [Abb. 11 [1])] vom Gesichtspunkt der hier vertretenen Anschauung aus nur deuten, wenn man dem Atombau eine größere Bedeutung zuspricht, als nach den Untersuchungen Norburys zu erwarten ist.

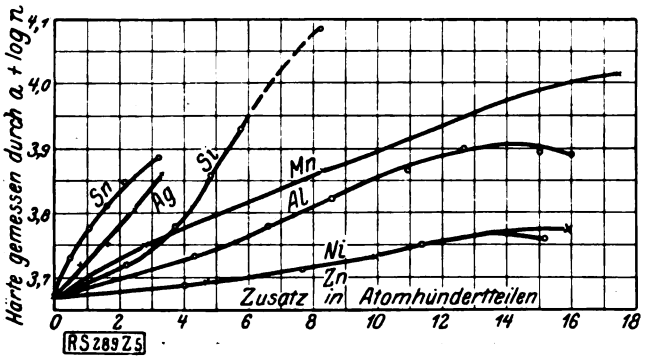


Abb. 5. Härte von α-Kupfermischkristallen. Nach Norbury.

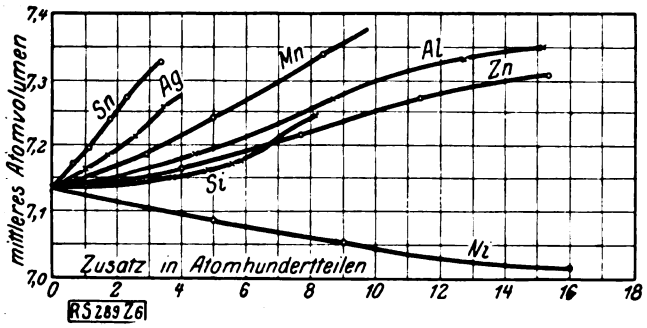


Abb. 6. Mittleres Atomvolumen von α-Kupfermischkristallen. Nach Norbury.

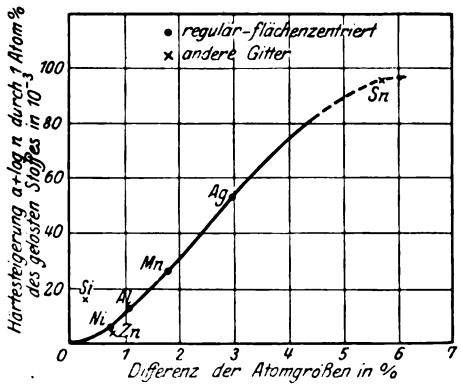


Abb. 7. Härtung durch Eintritt eines Atomhundertteiles von Zusätzen in das Gitter von Kupfer. Nach Norbury.

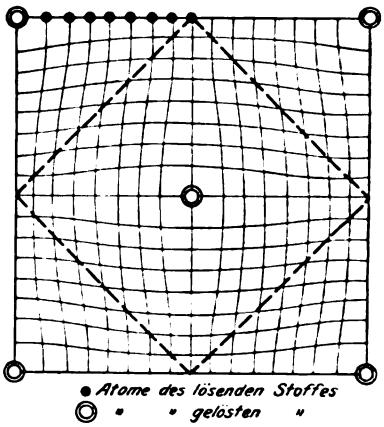


Abb. 8. Gitterstörung durch 2 große Atome im gezeichneten Bereich.

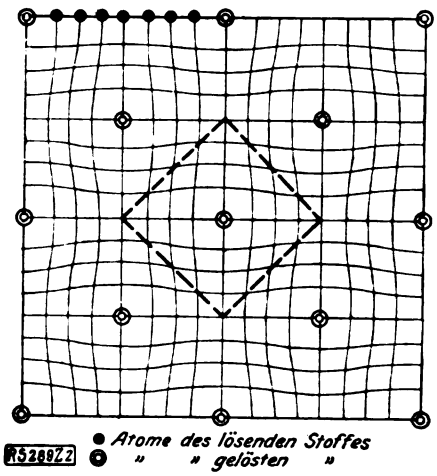


Abb. 9. Gitterstörung durch 8 Atome im gezeichneten Bereich.

Abb. 8 und 9. Flächenmodelle der Gitterstörungen bei der Bildung fester Lösungen.

Bei entsprechender Größe der „störenden" Atome kann die härtende Wirkung gleich groß sein. (Der Einfachheit halber ist gleichmäßige Verteilung der Atome im Gitter angenommen. Das eingezeichnete Quadrat gibt den mittleren Wirkungsbereich der störenden Atome an.)

Einige weitere Ausnahmen, wie die sehr starke härtende Wirkung von Natrium auf Blei bei annähernd gleichbleibender Gittergröße, sucht Norbury durch den verwickelten Aufbau dieser festen Lösungen zu erklären. Für den Umfang der Mischkristallbildung ist jedenfalls nicht

[1]) Kurnakow N. S. u. S. F. Zemczuzny: Jahrb. Radioakt. Bd. 11, S. 1—66. 1914.

Digitized by Google

allein die Größe[1]), sondern auch der Bau der Atome von Bedeutung[2]). Die fehlende Mischkristallbildung zwischen Gold und Aluminium trotz gleicher Gittergröße findet demnach im stark voneinander abweichenden Bau der beiden Atome eine Erklärung

Immerhin erscheinen die von Norbury aufgedeckten Beziehungen in vielen Fällen, insbesondere für kleine Zusätze, gültig zu sein. Abb. 5 zeigt die härtende Wirkung von Zusätzen verschiedener Metalle zu Kupfer bis zur Sättigungsgrenze, Abb. 6 die entsprechenden Veränderungen des Atomvolumens und Abb. 7 die härtende Wirkung eines Atomhundertteils von Zusätzen in Abhängigkeit von der Volumenänderung der Legierungen. Aus diesen Abbildungen erkennen wir eine weitere bemerkenswerte Tatsache: Eine bestimmte Volumenänderung, hervorgerufen durch den Eintritt eines in der Größe nach Abb. 8 von den lösenden Atomen stark abweichenden Atoms wirkt fast im gleichen Maße härtend wie die gleiche Volumenänderung, hervorgerufen durch den Eintritt mehrerer Atome entsprechend Abb. 9, die von den lösenden nur in geringem Maße abweichen. Eine Verschärfung der Wellenneigung in der Aufrauhung der Gleitflächen, sei es durch Vergrößerung der Abweichung des zugesetzten Atoms vom lösenden, sei es durch Erhöhung des Zusatzes, ruft also in der Regel eine Härteerhöhung hervor. Und zwar erscheint es, besonders im Hinblick auf die wohldefinierte Gitterkonstante von Mischkristallen[3]) notwendig, die „Aufrauhung" der Kristallflächen innerhalb von Bruchteilen der Veränderung der Gittergröße anzunehmen.

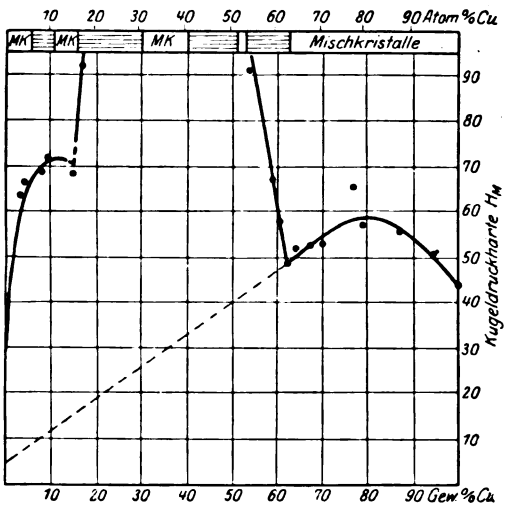


Abb. 10. Härte der Kupfer-Zink Legierungen. Starke härtende Wirkung von Kupferzusätzen auf Zink bei geringer Löslichkeit; schwache härtende Wirkung des Zinks auf Kupfer bei weitgehender Mischkristallbildung.

Von den Abweichungen in den Atomgrößen des lösenden und des gelösten Stoffes scheinen nicht nur die Härte, sondern auch viele andere physikalische Eigenschaften der festen Lösungen[4]) sowie auch die Form ihrer Schmelzkurven abzuhängen[1]). Insbesondere dürfte die Fähigkeit zur Mischkristallbildung der härtenden Wirkung eines Zusatzes parallelgehen. So härten, wie Abb. 10[5]) zeigt, fast 40% Zn, die Kupfer in fester Lösung aufnimmt, dieses nur in geringem Maße, während 5% Cu, die von Zink in fester Lösung aufgenommen werden, die Härte des Zinkes verdoppeln. Zu beachten ist hierbei, daß bei großen Zusätzen offenbar auch die Härte des zugesetzten Stoffes eine Rolle spielt. Denn in Systemen, die lückenlose Mischkristallreihen bilden, ändert sich die Härte entsprechend Abb. 11 stetig mit der Veränderung der Zusammensetzung[6]). Im System Kupfer-Zink ist, wie Abb. 10 zeigt, der Fall besonders eigenartig dadurch, daß der Verlauf der Härte auf eine Härte des in der Legierung in die reguläre Form gezwungenen Zinks hinweist, die weit niedriger ist als die des polykristallinen Zinkes. Dagegen steht jener Härtewert

[1]) Cuy, E. J.: Z. anorg. Chem. Bd. 28, S. 241—244. 1923.

[2]) Grimm, H. G.: Z. Elektrochem. Bd. 28, S. 75—81. 1922.

[3]) Vegard, C.: Z. Phys. Bd. 5, S. 17—26. 1921.

[4]) Rosenhain, W.: Chem. Met. Engg. (I) Bd. 28, S. 442—446. 1923; J. Inst. Metals (II) Bd. 50, S. 3—26. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 15, S. 261—262. 1923; Bd. 16, S. 185. 1924.

[5]) Meneghini, D.: J. Inst. Metals (II) Bd. 14, S. 160—167. 1915.

[6]) Kurnakow N. S. u. S. F. Zemczuzny: Jahrb. Radioakt. Bd. 11, S. 1—66. 1914; vgl. Z. anorg. Chem. Bd. 60, S. 1—37. 1908.

Digitized by Google

in guter Übereinstimmung mit Festigkeitsversuchen an Zink-Einkristallen[1]), die eine Festigkeit von höchstens 2,5 kg/qmm gegenüber rd. 15—20 kg/qmm für das polykristalline Zink haben. Auch hierbei sehen wir, daß aus den Eigenschaften des hexagonalen Zinkes auf den Einfluß des Zinkgehaltes in anders kristallisierenden festen Lösungen nicht ohne weiteres zu schließen ist.

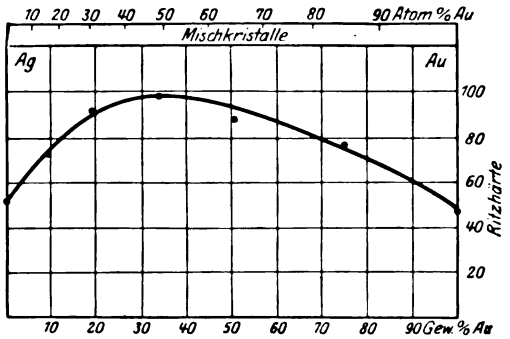


Abb. 11. Härteverlauf in lückenlosen Mischkristallen. Ritzhärte im System Silber-Gold. Nach Kurnakow-Zemczuzny.

Härtung durch Wärmebehandlung.

Eine Anzahl von Legierungen lassen sich durch Wärmebehandlung härten. Es sind dies: Kohlenstoffstahl, Nickelstahl, Duralumin, Aluminiumbronze, Muntzmetall, Zinnbronze u. a. m. Gemeinsam ist allen diesen Stoffen, daß sie bei hohen Temperaturen feste Lösungen bilden, die bei niedrigen Temperaturen in mehrere Bestandteile zerfallen. Es sind bisher drei einfache Formen des Zerfalls beobachtet:

1. Die feste Lösung wandelt sich in eine andere feste Lösung um. Dieser Vorgang geht entsprechend Abb. 12 ganz wie derjenige der Kristallisation aus dem flüssigen Zustande vor sich und führt infolgedessen im ersten Abschnitt zu einer heterogenen Mischung beider Modifikationen als Zerfallsprodukt (Nickelstahl).

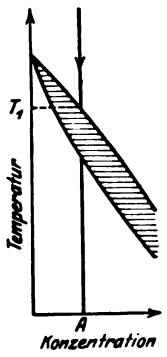


Abb. 12. Kristallisation fester Lösungen oder Umwandlung im festen Zustande.

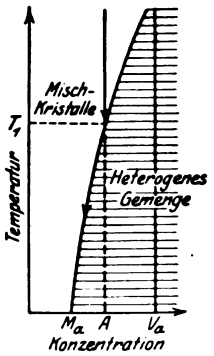


Abb. 13. Zerfall fester Lösungen bei der Abkühlung infolge Übersättigung.

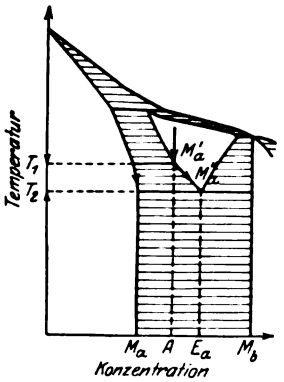


Abb. 14. Eutektoider Zerfall fester Lösungen.

2. Die feste Lösung scheidet infolge Übersättigung eine neue Phase aus (Duralumin, Muntzmetall). Im Zustandsdiagramm Abbildung 13 zeigt dieser Vorgang große Ähnlichkeit mit dem unter 1. beschriebenen.

3. Die feste Lösung zerfällt nach Abb. 14 eutektoidisch (Aluminiumbronze).

Beim Kohlenstoffstahl liegt eine Verbindung von 1 mit 3 vor, also eine Umwandlung der festen Lösung unter mehr oder weniger gleichzeitigem eutektoiden Zerfall.

Der Zerfall der Mischkristalle ist in der Regel mit Gefügeänderungen verbunden. Diese sind in einigen Fälle, wie beim Duralumin, so schwach, daß sie mikroskopisch nicht nachgewiesen werden können; in anderen Fällen, wie bei Stählen, treten sie dagegen sehr deutlich in Erscheinung. Trotz solcher Unterschiede zeigen alle durch Wärmebehandlung hervorgerufenen Härtungsvorgänge auffallende Übereinstimmung, insbesondere in folgenden Punkten:

1. Eine Härtung des Materials durch Wärmebehandlung ist nur auf Kosten der Formänderungsfähigkeit möglich. Für diese bietet die Dehnung, wie schon erwähnt, keinen Maßstab, sondern die Formänderungsfähigkeit muß durch die Biegezahl, die Torsionsfähigkeit oder andere Größen gemessen werden. Auch Legierungen vom Typus des Duralumins lassen sich, wie Zahlen-

[1]) Masing, G. u. M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 28, S. 169—176. 1924.

Digitized by Google

tafel 1 nach Versuchen von A. Portevin und F. de Chatelier[1]) zeigt, im Gegensatz zur herrschenden Auffassung nur unter Verlust an Formänderungsfähigkeit härten.

Zahlentafel 1. Biegezahl und Festigkeit einer manganhaltigen Kupfer-Aluminium-Legierung nach dem Veredeln von verschiedenen Temperaturen.

Biegezahl	Festigkeit (in Wasser gekühlt) kg/qmm	Biegezahl	Festigkeit (in Wasser gekühlt) kg/qmm	Biegezahl	Festigkeit (in Wasser gekühlt) kg/qmm
14	29,0	9	35,7	4	42,7
13	30,3	8	37,1	3	44,1
12	31,7	7	38,6	2	> 45,4
11	33,0	6	40,0		
10	34,4	5	41,4		

Beim Duralumin wird die Dehnung durch den Härtungsvorgang häufig wenig beeinflußt. Beim Stahl liegt der Fall etwas anders. Wie Abb. 15 zeigt, verliert der Stahl schon bei schwacher Härtung seine Dehnung in ganz gleicher Weise, wie es vom Vorgang der Kaltverformung her bekannt ist. Bei sehr schroffer Härtung büßt der Stahl zwar infolge großer Sprödigkeit auch an Festigkeit, nicht aber an Härte ein. Beim Anlassen kehrt jedoch die Dehnung sehr viel schneller zurück, als die Festigkeit verlorengeht. Härten und Anlassen eines schon schwach gehärteten Materials kann also sowohl Erhöhung der Festigkeit als auch der Dehnung verursachen. Die hohe Dehnung des veredelten Duralumins ließe sich demnach dadurch erklären, daß auch das geglühte Material stets in einem schwach gehärteten Zustande vorliegt[2]). Im übrigen tritt diese eigenartige Erscheinung, wie Abb. 16 für Kupfer-Zink-Legierungen[3]) zeigt, in völlig gleichartiger Weise auch beim Anlassen aus dem kalt verformten Zustande auf. Sie dürfte auf dem Boden der hier vertretenen Anschauung vielleicht dahin zu deuten sein, daß die eine Art der im Material zurückbleibenden Spannungen schädlich wirkt[4]). Es sind dies die Reckspannungen, die auch das spontane Aufreißen (season-cracking) hervorrufen. Die andere Art, die von Ort zu Ort schnell wechselnden verborgen-elastischen Spannungen, rufen dagegen die Verfestigung, also eine Stärkung des Materials hervor. Erstere verschwinden in vielen Fällen beim Anlassen schon bei Temperaturen, bei denen ein Rückgang der Verfestigung noch nicht eintritt. Der Umstand, daß in einem verformten Stoff

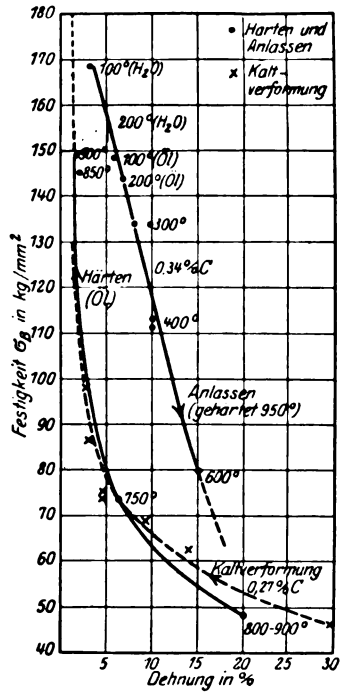


Abb. 15. Wirkung des Härtens und Anlassens sowie der Kaltverformung auf die Festigkeit und Dehnung von Stahl mit 0,3% C.

[1]) Revue de Métallurgie Bd. 21, S. 233—246. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 399—402. 1924.

[2]) Portevin, A. u. P. Chevenard: J. Inst. Metals (II) Bd. 30, S. 329—349. 1923; vgl. Phys. Ber. Bd. 5, S. 1054—1055. 1924; Chem. Zentralbl. (I) Bd. 95, S. 2302. 1924.

[3]) Körber, Fr. u. J. H. Wieland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 31, S. 57—87. 1921; vgl. Z. Metallkunde Bd. 14, S. 207—11. 1922; vgl. W. v. Moellendorff, u. J. Czochralski: Z. V. d. I. Bd. 57, S. 931—35. 1913.

[4]) Masing, G.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 257—264, 301—307. 1924.

Digitized by Google

verschieden geartete elastische Spannungen, die sich überlagern, vorhanden sind, verursacht vielleicht auch die vielfach beobachtete Härteerhöhung[1]) und die Verschärfung des Asterismus im Röntgendiagramm[2]) bei schwachem Anlassen kalt verformten Materials. Die Veränderung

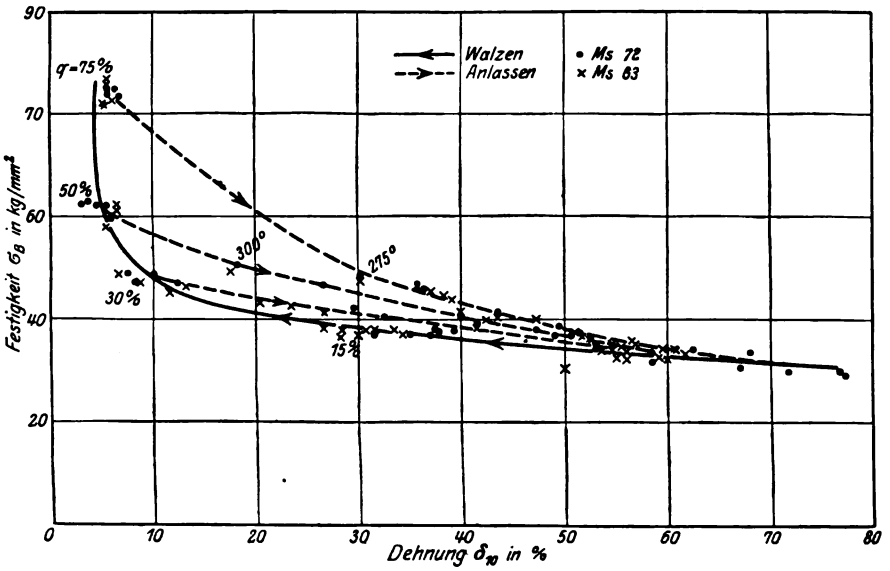


Abb. 16. Wirkung der Kaltverformung und des Anlassens auf die Festigkeit und Dehnung von Messing mit 28 und 37% Zn. Nach Versuchen von Körber-Wieland.

der mechanischen Eigenschaften durch Wärmebehandlung ist also völlig gleichartig derjenigen durch Kaltverformung, jedoch, wie Abb. 15 zeigt, in vielen Fällen weitgehender als diese.

2. Durch Anlassen wird also, wenn auch auf einem anderen Wege als bei der Härtung, die Wirkung der Härtung ganz oder teilweise aufgehoben, falls keine Wiederholung des Härtungsvorganges stattfindet. Diese Erweichung der durch Wärmebehandlung gehärteten Stoffe tritt bei Temperaturen ein, bei denen auch die durch Kaltverformung hervorgerufene Verfestigung zurückgeht. Sie zeigt ganz die gleiche Gesetzmäßigkeit wie die Rekristallisation nach Kaltverformung: Je stärker die vorangegangene Härtung war, bei desto niedrigeren Temperaturen macht sich die Anlaßwirkung bemerkbar. Dementsprechend liegt auch die Anlaßtemperatur schroff gehärteter Stähle schon bei niedrigeren Temperaturen, als bei denen eine Anlaßwirkung nach Kaltverformung beobachtet ist.

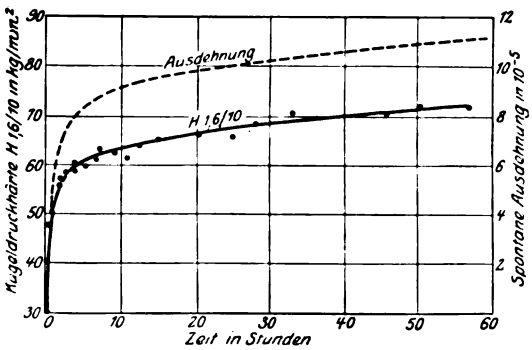


Abb. 17. Veränderung der Härte und des Volumens von abgeschrecktem Duralumin (0,95% Mg, 1,25% Si, abgeschreckt von 552°) während des Lagerns. Nach Portevin-Chevenard.

3. Der Zerfall der festen Lösungen ist mit Volumenänderungen verbunden. Diese sind als die eigentliche Ursache der Härtung[3]) anzusehen. Beim Duralumin verändern sich, wie Abb. 17

[1]) Geibel, W.: Z. anorg. Chem. Bd. 69, S. 38—46. 1910; Bd. 70, S. 240—254. 1911.

[2]) Groß, R.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 344—352. 1924. — Schiebold, E.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 417—425, 462—481. 1924.

[3]) Maurer, E.: Mitt. Eisenforsch. Bd. 1, S. 39—86. 1920.

Digitized by Google

zeigt, Härte und Volumen beim Altern völlig parallel[1]). Beim Stahl stehen die Härteänderungen ebenfalls mit den Volumenänderungen in Übereinstimmung[2]), obwohl hier verwickeltere Verhältnisse vorliegen dürften. Diese Beziehung zwischen Volumen und Härte ist natürlich nur dann zu erwarten, wenn der Zerfall der festen Lösungen bei so niedrigen Temperaturen vor sich geht, daß noch keine erhebliche Anlaßwirkung entsteht. In jedem Falle müssen die Volumenänderungen, falls der Zerfall bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen stattfindet, einen Spannungszustand hervorrufen, wie er in Abb. 1 und 2 skizziert ist. Ob dabei innere Verformungen stattfinden oder nicht, erscheint vom Standpunkt der hier vertretenen Anschauung belanglos. Bei Muntzmetall dürften jedenfalls durch die Versuche von Williams-Homerberg[3]) innere Verformungen nachgewiesen sein. Die beim Anlassen von abgeschrecktem Muntzmetall entstehenden α-Kristalle zeigen beim Anlassen Zwillingsstreifen, was bisher bei Stoffen, die regulärflächenzentriert kristallisieren, nur nach Kaltverformungen beobachtet ist[4]).

Härte heterogener Gemenge.

Während zum Verständnis der Eigenschaften fester Lösungen besondere Vorstellungen notwendig sind, die tief in den Mechanismus des inneren Aufbaus fester Stoffe hineinführen, können die Eigenschaften heterogen aufgebauter Legierungen aus denen ihrer Bestandteile

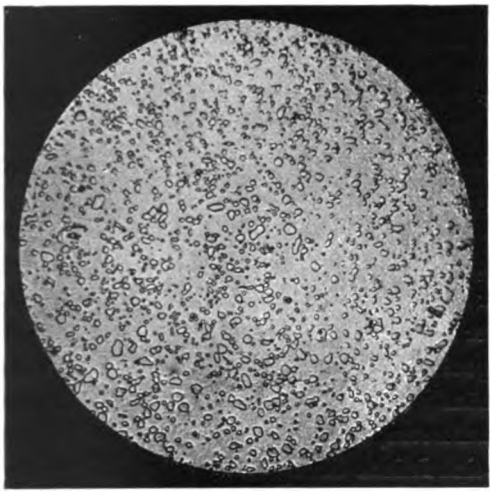


Abb. 18. Körniger Perlit. Harte, rundliche Körner in einer bildsamen Grundmasse. 400 mal vergr. Nach Guertler.

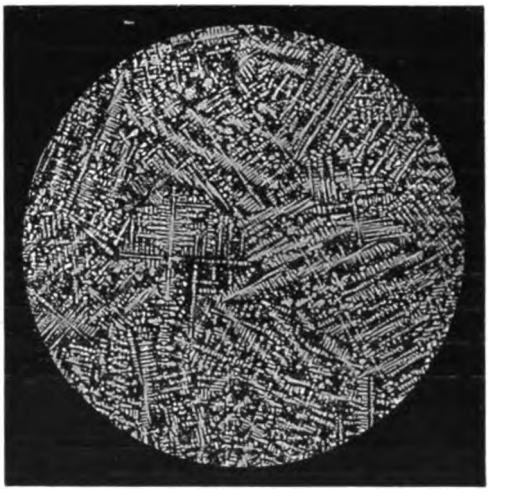


Abb. 19. Silber-Wismut. Legierung mit 50% Bi. Dendritisches Gefüge. 25 mal vergr. Nach Guertler.

im großen ganzen abgeleitet werden. Zu berücksichtigen ist hierbei vor allem die Form, in der die einzelnen Bestandteile auftreten und die bei großen Unterschieden in den Eigenschaften der Bestandteile von ausschlaggebender Bedeutung sein kann. So hat ein Stoff, bei dem entsprechend Abb. 18 harte und spröde, aber runde Körner in einer weichen bildsamen Grundmasse liegen, bei gegebener Menge der Bestandteile von allen möglichen Bauformen die weichste und bildsamste. Das dentritische Gefüge in Abb. 19 ist auch noch weitgehend bildsam, daneben jedoch infolge

[1]) Portevin, A. u. P. Chevenard: J. Inst. Metals (II) Bd. 30, S. 329—349. 1923; vgl. Phys. Ber. Bd. 5, S. 1054—1055. 1924; Chem. Zentralbl. (II) Bd. 95, S. 2302. 1924.

[2]) Siehe Fußnote 3 S. 108.

[3]) Trans. Am. Inst. Min. Met. Engg. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 327—328. 1924.

[4]) Schrader, A. u. E. Wieß: Z. Metallkunde Bd. 15, S. 284—285. 1923.—Schottky, H. u. H. Jungbluth: Krupp. Monatsh. Bd. 4, S. 197—204. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 17. 1924; Stahleisen Bd. 44, S. 603—604. 1924.

Digitized by Google

der innigen Mischung der Bestandteile erheblich härter, als man aus der Härte der Bestandteile unter Berücksichtigung ihrer Volumenanteile schließen würde. Dagegen dürfte eine Struktur nach Abb. 20 bei verhältnismäßig hoher Härte mit starker Sprödigkeit verbunden sein, wenn der in den Korngrenzen auskristallisierte Bestandteil sehr spröde ist. Schon geringe Mengen

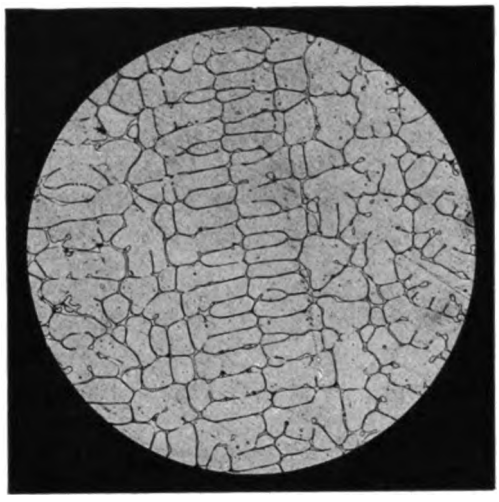


Abb. 20. Kupfer-Wismut-Legierung mit 10% Bi. Kupferkristallite, eingehüllt von einem spröden Wismutnetz. 55 mal vergr. Nach Guertler.

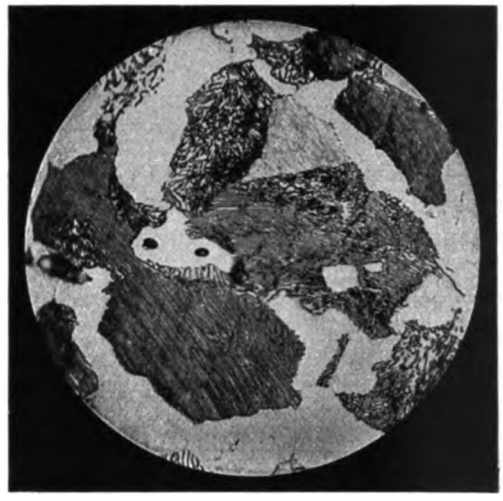


Abb. 21. Untereutektoider Stahl mit lamellarem Perlit. Komplexe Perlitkörner neben homogenen Ferritkörnern. 100 mal verg. Nach Hanemann.

eines solchen Bestandteils könnten dann von verheerender Wirkung auf die Formänderungsfähigkeit der Legierungen sein.

Einfache Aneinanderlagerung der beiden Bestandteile binärer heterogener Legierungen ist selten. Weit häufiger ist der eutektische oder eutektoide Aufbau, in dem der eine Bestandteil im Eutektikum oder Eutektoid, einem Gemisch beider Bestandteile, eingelagert ist. Die Mischung der beiden Bestandteile in diesem Gemenge ist in der Regel sehr innig, so daß rein eutektische und eutektoide Gemische verhältnismäßig hart gegenüber ihrem weicheren Bestandteil sind. Da häufig entsprechend Abb. 21 komplexe Körner auftreten, wirken solche Körner mechanisch wie einheitliche Kristalle.

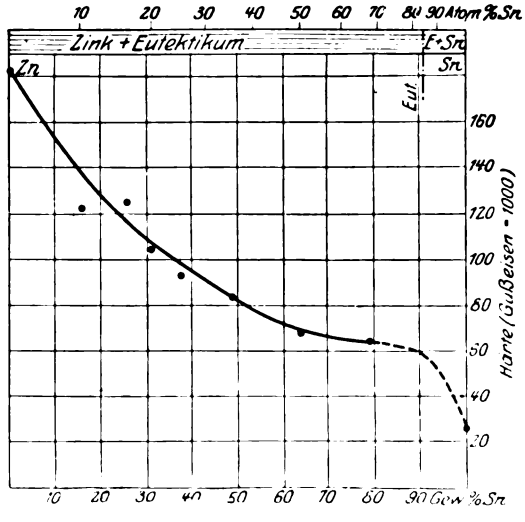


Abb. 22. Härte der Zink-Zinn-Legierungen. Typischer Härteverlauf in heterogenen Legierungsreihen mit Eutektikum.

Der Verlauf der Härte in eutektischen Systemen, wie er durch Abb. 22 für das System Zink-Zinn[1]) wiedergegeben wird, ist nun verständlich. Die Härte des Eutektikums oder Eutektoides ist zwar verhältnismäßig hoch gegenüber der der Bestandteile, liegt aber, wie zu erwarten ist, zwischen deren Härten. Die Legierungen, bei denen der weiche Bestandteil in der härteren, komplexen und zuletzt gebildeten Grundmasse liegt, sind wieder gegenüber der Härte ihrer beiden mechanisch wirksamen Bestandteile verhältnismäßig hart, während die

[1]) Calvert, F. C. u. R. Johnson: Phil. Mag. (4) Bd. 17, S. 114. 1859.

Digitized by Google

Legierungen, bei denen der harte Bestandteil in der komplexen Grundmasse liegt, verhältnismäßig weich sind.

Den durch Abb. 22 wiedergegebenen Härteverlauf weisen alle entsprechend aufgebauten Legierungsreihen auf, falls ihre Bestandteile sich im Gefügegleichgewicht miteinander befinden[1]). Dies ist jedoch nur bei sehr langsam erstarrtem oder nachträglich geglühtem Material der Fall. Schnell erstarrte Legierungen weisen dagegen entsprechend Abb. 23 eine höhere Härte als langsam erstarrte oder nach der Erstarrung ausgeglühte Legierungen auf[2]). Der Härteverlauf zeigt dann ein scharfes Maximum bei der eutektischen Legierung, also bei der Legierung von feinstem Korn[3]) in der Legierungsreihe. Da die durch Abschrecken aus dem flüssigen Zustande hervorgerufene zusätzliche Härte durch Glühen beseitigt wird, läßt sie sich zwanglos auf innere Kaltverformungen infolge von Wärmespannungen oder besser in Übereinstimmung mit der hier vertretenen Anschauung auf einen Spannungszustand zurückführen, der dem durch Kaltverformung hervorgerufenen entspricht.

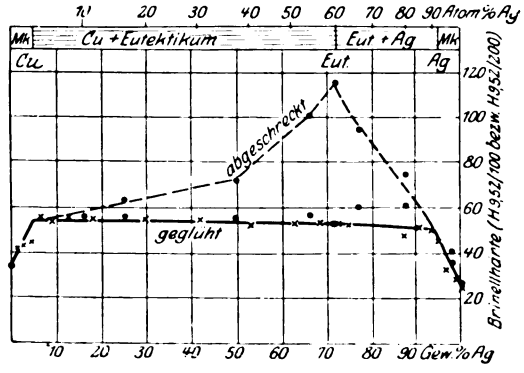


Abb. 23. Einfluß des Abschreckens und Glühens auf die Härte der Kupfer-Silber-Legierungen. Nach Kurnakow-Achnasarow.

Einfluß der Korngröße.

Für einen vielfach behaupteten unmittelbaren Einfluß der Korngröße auf die Härte eutektischer Legierungen liegen dagegen keine stichhaltigen Belege vor. Im Gegensatz zu homogenen Legierungen scheint auch die Korngröße eutektischer Legierungen durch nachträgliche Behandlung nicht erheblich beeinflußbar zu sein[4]). Bei regulären Stoffen wird der Einfluß der Korngröße häufig weit übertrieben. Betont sei, daß wir hier, wie auch in den vorhergehenden Ausführungen, stets den Widerstand gegenüber Verformungen, nicht aber den Widerstand gegenüber Trennung der Materialteilchen meinen. Auf den Trennungs- oder Zerreißwiderstand der Stoffe wird im letzten Abschnitt kurz eingegangen werden. Die Festigkeit regulärer Stoffe, die so weit formänderungsfähig sind, daß sie örtliche Einschnürungen beim Zugversuch bilden[5]), verhalten sich in Einkristall- und Vielkristallform höchstens wie 1 : 2[6]); die Härte einkristallinen und polykristallinen Aluminiums ist sogar praktisch gleich gefunden worden[7]). Es liegt nahe, die beobachteten Unterschiede darauf zurückzuführen, daß bei Verformungen an den Korngrenzen besonders starke Gitterstörungen und ein besonders ungleichmäßiger Spannungszustand entsteht. Die Korngrenzen wirken also verfestigend, und zwar in dem Sinne, daß sie die Verfestigungsfähigkeit des Materials erhöhen[8]). Die übrigen Eigenschaften der Korngrenzen dürften sich vielleicht

[1]) Legierungen, deren Eigenschaften durch Wärmebehandlung beeinflußbar sind, lassen sich häufig nicht vollständig in einen Gleichgewichtszustand überführen, da die Wirkung der Wärmebehandlung sich nur durch eine Behandlung verändern läßt, die wieder eine abgeschwächte Wärmebehandlung ist.

[2]) Kurnakow, N. S. u. A. N. Achnasarow: Z. anorg. Chem. Bd. 125, S. 185—206. 1922.

[3]) Portevin, A. M., J. Inst. Metals (I) Bd. 29, S. 239—278. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 147. 1924.

[4]) Tammann, G. u. K. Dahl: Z. anorg. Chem. Bd. 126, S. 113—118. 1923.

[5]) Nur in diesem Falle kann die Festigkeit als Maß für den Verformungswiderstand dienen, vgl. letzten Abschnitt.

[6]) Wetzel, E.: Mitt. Metallforsch. Bd. 1, S. 24—40. 1922; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 65—67. 1924.

[7]) O'Neill, H.: J. Inst. Metals (II) Bd. 30, S. 299—308. 1923; vgl. Chem. Zentralbl. (I) Bd. 95, S. 2302. 1924.

[8]) Polanyi, M. u. E. Schmid: Z. techn. Phys. Bd. 5, S. 580—589. 1924.

Digitized by Google

durch ihre von den Kristalliten abweichende chemische Zusammensetzung erklären[1]). Jedoch ist ihre Natur vorläufig ebensowenig geklärt wie die der „Trennungsflächen", die die Gleitschichten voneinander trennen.

Außer im erhöhten Verformungswiderstand äußert sich die Zunahme der Verfestigungsfähigkeit mit der Korngröße auch in der erhöhten Rekristallisationsfähigkeit des Materials, da grobkörniges Material nach Verformungen schwerer, d. h. bei höheren Temperaturen rekristallisiert als feinkörniges[2]). Die hexagonalen Stoffe Zink und Kadmium sind allerdings in polykristalliner Form um viele Male fester als in einkristalliner[3]). Kristalle dieser Stoffe gleiten in einer bestimmten kristallographischen Ebene viel leichter als in anderen. Infolgedessen fällt bei ihnen in Einkristallform die gegenseitige Behinderung mehrerer Gleitebenen, wie es bei regulären Stoffen der Fall ist, fort. Dagegen ist in polykristalliner Form infolge der beschränkten Formänderungsmöglichkeit der einzelnen Kristallite ihre gegenseitige Behinderung um so stärker. Zu berücksichtigen ist auch die außerordentlich starke Anisotropie dieser Stoffe in ihrer thermischen Ausdehnung[4]), die zu unvermeidlichen Verformungen der Kristallite vielkristallinen Materials bei Temperaturänderungen führen muß.

Kohäsion.

Von dem Widerstand, den ein Stoff den Verformungen, also Gleitungen, entgegensetzt, ist scharf zu unterscheiden sein Widerstand gegen Trennung seiner Teilchen, gegen den Bruch. Der Bruch tritt in vielen Fällen als Trennungsbruch ein. Hierbei wird meist angenommen, daß er damit beginnt, daß an irgendeiner Stelle des Stoffes die Spannung den Zusammenhalt zwischen den Teilchen des Stoffes, die Kohäsion, überwindet. Wie man sich die andere Form des Bruches, den Gleitbruch, atomar zu denken hat, ist noch gänzlich ungeklärt; vorstellbar ist eigentlich nur ein Kohäsionsbruch.

Über das Wesen der Brucherscheinungen wissen wir überhaupt noch äußerst wenig, und neuere Forschungen haben vieles Überraschende zutage gefördert. Bei gegossenen oder geglühten Stoffen ist die mittlere Spannung, die dazu führt, daß an irgendeiner Stelle eine Lösung der atomaren Bindungen eintritt, sehr gering. Die von Born entwickelte elektrische Theorie der Materie[5]), die sich auf zahlreichen Gebieten glänzend bewährt hat, verlangt mehrere hundertmal so große Kohäsionen wie die gefundenen Zerreißspannungen. Auch die Ungleichmäßigkeit der Spannungsverteilung, etwa infolge von Rissen[6]), die in jedem Material vorhanden sind, bietet keine ausreichende Erklärung. Insbesondere ist die außerordentlich niedrige Zerreißfestigkeit von Einkristallen (auch gegenüber Vielkristallen), in denen doch der höchst-gleichmäßige Spannungszustand herrschen müßte, unverständlich[7]). Ein ebenso großes Rätsel bleibt vorläufig auch die Tatsache, daß durch Kaltverformung die Reißfestigkeit erhöht werden kann[8]), bei

---

[1]) Tammann, G.: Lehrb. d. Metallogr., 3. Aufl. Leipzig 1924. — Sachs, G.: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle S. 214. Leipzig 1924.

[2]) Edwards, C. A. u. L. B. Pfeil: J. Iron. Steel Inst. (I) Bd. 109, S. 129—158. 1924; vgl. Nature Bd. 114, S. 15—16. 1924; Stahleisen Bd. 44, S. 1151—1153. 1924.

[3]) Masing, G. u. M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 28, S. 169—176. 1924.

[4]) Grüneisen, G. u. Goens: Z. Phys. Bd. 29, S. 141—156. 1924.

[5]) Atomtheorie des festen Zustandes. 2. Aufl. Leipzig u. Berlin 1923.

[6]) Griffith, A.: Phil. Trans. Bd. 221 A, S. 163—198. 1921; vgl. Z. angew. Math. Mech. Bd. 3, S. 107—112. 1923; Naturwissensch. Bd. 10, S. 799—804. 1922.

[7]) Masing, G. u. M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 28, S. 1691—76. 1924.

[8]) Polanyi, M.: Z. Elektrochem. Bd. 28, S. 16—20. 1922. — Schmid, E.: Vortr. Int. Kongr. angew. Math. Mech. Delft 1924. — Masing G., u. M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 28, S. 169—176. 1924.

Digitized by Google

Steinsalz sogar angeblich in so hohem Maße, daß die Größenordnung der von der Theorie verlangten Werte erreicht wird[1]). Der Vorgang also, der zu Störungen des Gitters und zu einem elastischen Zwangszustand führt, müßte danach in bezug auf die den Kohäsionsbruch herbeiführenden Normalspannungen einen Ausgleich hervorrufen. Diese Erklärung erscheint wenig befriedigend, und wir werden weitere klärende Tatsachen abwarten müssen.

Bei bildsamen Stoffen tritt der Bruch dann ein, wenn der mit dem Grade der Verformung anwachsende Widerstand gegen die weitere Verformung den Betrag der wahrscheinlich ebenfalls veränderlichen Bruchspannung erreicht. Bei den meisten Stoffen ist der Verformungswiderstand vom Grade der Verformung vermutlich in stärkerem Maße abhängig als die Bruchspannung. Infolgedessen wird der Stoff durch Kaltverformung spröder, und die beim Zugversuch auf den Endquerschnitt bezogene Bruchspannung bleibt annähernd konstant. Bei anderen Stoffen scheint jedoch bei gewissen Verformungsvorgängen die Bruchspannung schneller zu wachsen als der Verformungswiderstand. Wolfram in geglühtem Zustand ist z. B. bei Raumtemperatur spröde[2]). Durch Kaltverformung wird Wolfram formänderungsfähiger[3]); und ähnliche Verhältnisse liegen nach Versuchen des Verfassers bei Zink und nach den Erfahrungen der Geologen anscheinend auch bei Steinsalz vor.

Auch von der Versuchsgeschwindigkeit scheint die Bruchspannung weit weniger abhängig zu sein als der Verformungswiderstand. Hierdurch erklären sich zwanglos die vielen Beobachtungen, daß Steigerung der Versuchsgeschwindigkeit sowohl die Festigkeit als auch die Formänderungsfähigkeit herabsetzt. Denn bei der verhältnismäßig hohen Abhängigkeit des Verformungswiderstandes von der Versuchsgeschwindigkeit wird der Trennungswiderstand bei um so kleineren Verformungen überwunden, je höher die Versuchsgeschwindigkeit ist. Da auch der Trennungswiderstand vermutlich mit der Verformung wächst, ist er ebenfalls um so niedriger, je höher die Versuchsgeschwindigkeit ist. Vielleicht ist dieser Umstand für die Bedeutung der Kerbschlagprobe mit ausschlaggebend[4]). Ob man hierbei wirklich die Kohäsion als abhängig von der Größe der Verformung anzunehmen hat, oder ob eine verstärkte Ungleichmäßigkeit in der Spannungsverteilung die dynamische Sprödigkeit erklärt, ist eine Frage, die der näheren Untersuchung wert erscheint.

Zusammenfassung.

Es wird der Versuch unternommen, die Härtung der Metalle und Legierungen in Anlehnung an vielvertretene Anschauungen einheitlich zu erklären.

1. Die Verfestigung durch Kaltverformung beruht auf Gitterstörungen, Verkrümmungen der Gleitebenen oder der Entstehung eines elastischen Spannungszustandes. Maßgebend für die Größe des Verfestigungseffektes ist die Größe der inneren Spannungen und die Geschwindigkeit ihrer Veränderung von Ort zu Ort. Die Rekristallisation beruht auf dem Ausgleich der inneren Spannungen durch innere Verformungen.

2. Die Härtung durch Legierung beruht ebenfalls auf Verkrümmungen der Gleitebenen durch Eintritt von Atomen in das Gitter, die von den Atomen des lösenden Stoffes in der Größe oder im Bau abweichen. Der Härtungseffekt nimmt bei kleinen Zusätzen zu, sowohl mit dem Größenunterschied zwischen den Atomen des lösenden und gelösten Stoffes als auch mit der Vermehrung des Zusatzes.

[1]) Joffé, A., M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky: Z. Phys. Bd. 22, S. 286—302. 1924; vgl. Chem. Zentralbl. (I) Bd. 95, S. 2326. 1924.

[2]) Völlig spröde ist ein Stoff, wenn seine Zerreißfestigkeit im ursprünglichen Zustand unter seinem Verformungswiderstand liegt.

[3]) Jeffries, Z. u. R. S. Archer: The Science of Metals. New York 1924.

[4]) Ludwik, P.: Stahleisen (II) Bd. 43, S. 1427—1428. 1923.

Digitized by Google

3. Die Härtung und Veredelung durch Wärmebehandlung zeigt völlig die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Verfestigung. Sie beruht auf einem der Verfestigung gleichartigen Spannungszustand oder inneren Verformungen der Kristallite infolge eines mit Volumenänderungen verbundenen Zerfalles fester Lösungen.

4. Die Härte von heterogenen Gemengen läßt sich aus den Eigenschaften der Bestandteile unter Berücksichtigung der Gestalt, in der diese im Gefüge vorkommen, übersehen. Die durch Abschrecken aus dem flüssigen Zustande hervorgerufene Härtung eutektischer Gemenge beruht ebenfalls auf Kaltverformungen der Kristallite oder einem entsprechenden Spannungszustande.

5. Der Einfluß abnehmender Korngröße läßt sich durch eine verstärkte Ungleichmäßigkeit des inneren Spannungszustandes nach Verformungen erklären.

6. Während die Veränderungen des Verformungswiderstandes durchweg verständlich erscheinen, haben wir noch keine befriedigende Erklärung für die Veränderungen des Trennungswiderstandes.

Zur Analyse des Zerreißversuches[1]).

Von **G. Sachs**[2]).

1. Von den mechanisch-technologischen Prüfungen hat der Zugversuch eine besondere Bedeutung, weil unabhängig von den besonderen Eigentümlichkeiten des dem Versuch unterworfenen Stoffes eine mathematische Behandlung des Problems möglich ist[3]). Bedeutet P die augenblickliche Last, f einen betrachteten Querschnitt und $s = \frac{P}{f}$ die auf diesen Querschnitt bezogene „wahre" Spannung[4]), so ist die Erreichung der Höchstlast durch die Bedingung gegeben:

$$P = s \cdot f = \text{Maximum}, \tag{1}$$

$$dP = ds \cdot f + df \cdot s = 0, \tag{1a}$$

$$\frac{ds}{df} = -\frac{s}{f}. \tag{1b}$$

Ist die s—f-Kurve eines Stoffes gegeben, so läßt sich der Höchstlastpunkt II aus ihr leicht bestimmen. An Hand der Abb. 1 ergibt sich:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{ds}{df} = \frac{s - s'}{f}. \tag{2}$$

Und in Gl. (1b) eingesetzt, folgt für die wahre Spannung s_{II} im Höchstlastpunkt:

$$\frac{s_{II} - s'_{II}}{f_{II}} = -\frac{s_{II}}{f_{II}}, \qquad s_{II} = \frac{s'_{II}}{2}. \tag{3}$$

Der Höchstlastpunkt ist also in der s—f-Kurve dadurch ausgezeichnet, daß die Tangente in ihm auf der Senkrechten durch $f = 0$ den doppelten Betrag der wahren Spannung im Höchstlastpunkt abschneidet.

---

[1]) Die Anregung zu vorliegender Untersuchung verdanke ich einer Diskussion im Kolloquium des Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem, wo besonders die Herren Kuntze und v. Moellendorff darauf hinwiesen, daß die nach der bisherigen Anschauung angenommene Übereinstimmung zwischen Erreichung der Höchstlast und Beginn der Einschnürung beim Zugversuch praktisch nur unvollkommen vorhanden ist (vgl. Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 41, S. 51—53. 1924).

[2]) Original: Ber. Werkstoffausschuß V. D. E. Nr. 58. 1925.

[3]) Considère, M.: Die Anwendung von Eisen und Stahl bei Constructionen. Wien 1888. — Körber, F.: Mitt. Eisenforsch. Bd. 3, 2, S. 1—15. 1922. — Nielsen, F.: Stahleisen Bd. 42, S. 1687. 1922.

[4]) Ihre physikalische Bedeutung ist für die durchgeführte Betrachtung belanglos.

Digitized by Google

Bei vielen Metallen in vielkristallinem Zustande wird die Ermittlung der Höchstlastspannung aus der s—f-Kurve bzw. der s—q-Kurve, wenn $q = 1 - \frac{f}{f_0}$ die „Querschnittsverminderung" und f_0 den ursprünglichen Querschnitt des Stabes bedeutet, dadurch vereinfacht, daß die s—q-Kurve erfahrungsgemäß von Erreichung der Höchstlast ab oder schon früher über ein größeres Stück praktisch geradlinig verläuft[1]). Eine physikalische Bedeutung dieses eigenartigen Verlaufs ist vorläufig nicht erkannt.

2. Gl. (1a) läßt sich nun folgendermaßen deuten[2]): Die Kraftänderung dP bei fortschreitender Verformung setzt sich aus einem Anteil $ds \cdot f$ infolge Spannungsänderung und einem Anteil $df \cdot s$ infolge Querschnittsänderung zusammen. Da die wahre Spannung s bei allen Metallen unterhalb der Rekristallisationstemperatur mit zunehmender Querschnittsverminderung q (hauptsächlich infolge der als „Verfestigung" bezeichneten Erscheinung) des Stoffes zunimmt, der Querschnitt f dabei abnimmt, ist $ds \cdot f$ in dieser Richtung positiv, $df \cdot s$ negativ. Solange

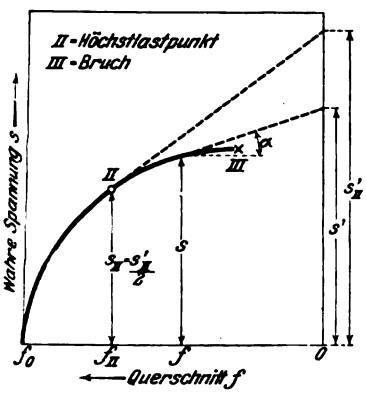


Abb. 1. Bestimmung des Höchstlastpunktes aus der s—q-Kurve.

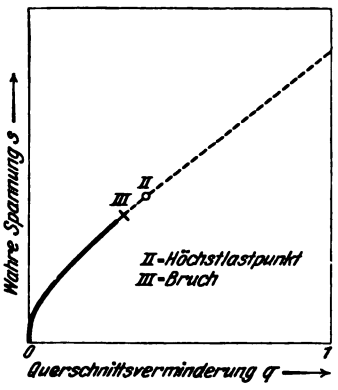


Abb. 2. s—q-Kurve für einen Stoff, der keine örtliche Einschnürung aufweist.

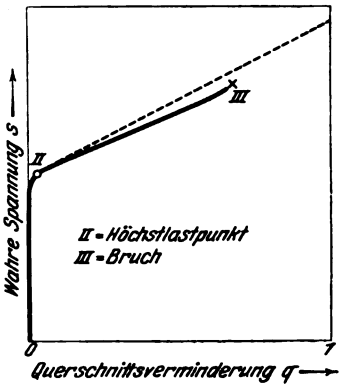


Abb. 3. s—q-Kurve für einen Stoff ohne merkliche gleichmäßige Dehnung.

$dP > 0$ ist, der erste Anteil also überwiegt, wird der betrachtete Querschnitt durch die Verformung tragfähiger als seine Nachbarquerschnitte: Durch Fortpflanzung der Formänderung von Querschnitt zu Querschnitt bildet sich eine „gleichmäßige" Dehnung aus. Überwiegt dagegen der zweite Anteil, ist also $dP < 0$, so wird die Tragfähigkeit des betrachteten Querschnittes mit zunehmender Verformung kleiner; und die weitere Formänderung beschränkt sich auf einen in der Verformung zufällig[3]) etwas vorausgeeilten Querschnitt und zieht nur noch infolge des Materialzusammenhanges die benachbarten Querschnitte in Mitleidenschaft. Geht also, wie bei den meisten Stoffen, dP mit zunehmender Verformung von positiven zu negativen Werten über, so bildet sich beim Zugversuch erst eine „gleichmäßige Dehnung", dann eine „örtliche Einschnürung" aus. Und zwar müßten nach der durchgeführten Betrachtung der Beginn einer Einschnürung, die Erreichung der Höchstlast und die Beendigung der gleichmäßigen Dehnung zusammenfallen, wenn dP sein Vorzeichen nur einmal wechselt, d. h. die s—q-Kurve einsinnig gekrümmt, und zwar der Höchstlastbedingung entsprechend nach unten offen ist.

[1]) Moellendorff, W. v. u. J. Czochralski: Z. V. d. I. Bd. 57, S. 931—935. 1913. — Körber, F.: a. a. O. vgl. Stahleisen Bd. 42, S. 365—370. 1922. — Körber, F. u. W. Rohland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 5, S. 55—68. 1924; vgl. Stahleisen Bd. 44, S. 290. 1924.

[2]) Considère, M.: a. a. O. — Ludwik, P.: Elemente der technologischen Mechanik. Berlin 1909.

[3]) D. h., die geringste Bevorzugung irgendeines Querschnittes, wie es praktisch natürlich immer der Fall ist, genügt, um den Einschnürvorgang auszulösen.

Digitized by Google

3. Ist die s—q-Kurve dagegen nach oben offen, so daß dP mit Zunahme der Verformung von negativen zu positiven Werten übergeht, so bedeutet dies, daß eine schon gebildete Einschnürung im weiteren Verlauf der Verformung wieder verschwindet. Dieser Fall scheint bei Einkristallen die Regel zu sein[1]). Die Kraft muß dann durch ein Minimum gehen.

Wechselt dP mehrfach sein Vorzeichen, weist also die s—q-Kurve mehrere Wendepunkte auf, so kann ein solcher Stoff entsprechend der Zahl der Wendepunkte entstehende und wieder verschwindende Einschnürungen aufweisen. Bedingung hierfür ist, daß die s—q-Kurve so scharfe Krümmungen aufweist, daß die dazugehörige P—q-Kurve durch Maxima geht. Die sog. gleichmäßige Dehnung eines solchen Stoffes ist demnach als eine Kette von Einschnürungen aufzufassen, wie es außer am Einkristall[1]) z. B. auch bei dynamisch zerrissenen Flußeisenstäben beobachtet ist[2]).

Ganz im gleichen Sinne wie Wendepunkte wirken Unstetigkeiten im s—q-Diagramm. Im Hinblick darauf, daß wir heute alle Vorgänge, insbesondere diejenigen bei der Verformung kristalliner Massen, als unstetig ansehen, muß jede gleichmäßige Dehnung sich auf eine Kette von Einschnürungen zurückführen lassen. Nur werden praktisch die Stufen häufig so klein, daß mit ausreichender Genauigkeit die s—q-Kurve als stetig und einsinnig gekrümmt angesehen werden kann.

Als „gleichmäßige Dehnung" wäre dann jedenfalls jede Dehnung zu definieren, die ihrem Endzustand nach noch als solche angesprochen werden kann, wobei vorläufig von dem noch zu besprechenden Einfluß zufälliger Inhomogenitäten oder Querschnittsungleichheiten abzusehen ist. Der Beginn einer „örtlichen Einschnürung" wäre zunächst für die zuletzt beschriebenen Stoffe dort festzulegen, wo die Höchstlastbedingungen (1) zum letzten Male erfüllt ist. Betont sei, daß die Höchstlastbedingung nur aussagt, daß die Kraft durch ein Maximum geht, nicht aber, daß dieses Maximum mit der beim Versuch zu beobachtenden Höchstlast zusammenzufallen braucht[3]).

Ein möglicher und vielfach[4]) beobachteter Fall ergibt sich, wenn die Last bis zum Bruch dauernd ansteigt, dP also durchweg positiv ist. Ein theoretischer Höchstlast- und Einschnürungspunkt *II* läßt sich dann entsprechend Abb. 2 aus einer angenommenen Fortsetzung der s—q-Kurve oberhalb des Punktes *III*, wo der Bruch stattfindet, festlegen[4]).

Ein durchweg negativer Wert von dP, also ein ständiges Abfallen der Last mit zunehmender Verformung, ist infolge des Umstandes, daß alle festen Stoffe sich gegenüber geringen Kräften wesentlich elastisch verhalten, wobei die Formänderungen verhältnismäßig klein sind gegenüber den Spannungsänderungen, unmöglich. Jedoch kann praktisch, wie Abb. 3 zeigt, die Höchstlastbedingung schon dicht beim ursprünglichen Querschnitt erfüllt sein, so daß ein solcher Stab ohne merkliche gleichmäßige Dehnung reißt. Dies ist bei Metallen in weitgehend kalt verformtem Zustande (gewalzt, gezogen) der Fall[5]).

---

[1]) Masing, G. u. M. Polanyi: Erg. exakt. Naturwissensch. Bd. 2, S. 177—245. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 104—107. 1924.

[2]) Mailänder, R.: Krupp. Monatsh. Bd. 4, S. 39—51. 1923.

[3]) Der Umstand, daß ein Maximum in der Kraftkurve das Verschwinden einer örtlichen Einschnürung und Nachdehnung aller Querschnitte bis auf den Wert dieser Einschnürung verlangt, dürfte vielleicht die außerordentlich hohen Dehnungswerte von Einkristallen erklären. An sich werden die von Polanyi und Mitarbeitern beobachteten Dehnungswerte in der Größenordnung von 1000% von den Teilchen vielkristalliner Stoffe, die im stärkstverformten Teil der Einschnürung liegen, bei vielen Stoffen, wie Blei, Silber, Aluminium, Zinn usw., ebenfalls erreicht.

[4]) Körber, F. u. W. Rohland: a. a. O.

[5]) Moellendorff, W. v. u. J. Czochralski: a. a. O. — Müller, W.: Forsch.-Arb. V. d. I. 1918 Nr. 211.

Digitized by Google

Die dargelegten Beziehungen zwischen Höchstlast und Verformung sind von der Natur des Stoffes und der physikalischen Bedeutung der einzelnen Größen unabhängig. Auch ist es für diese Betrachtung unwesentlich, ob die s—q-Kurve stetig ist oder einer ruckweisen Dehnung entsprechend nur aus einzelnen Punkten besteht. Sie gibt z. B. die Erklärung für einige eigentümliche Erscheinungen an Zinnkristallen, die nach Polanyi und Schmid[1]) bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 0,2%-min nur eine kurze flache Einschnürung bei einer Dehnungsgeschwindigkeit von 10—15%-min 600—1000% Dehnung und bei dynamischer Beanspruchung nur eine kleine gleichmäßige Dehnung von 20—50% aufweisen. Wird die Spannung s auch beim Einkristall auf den jeweiligen Querschnitt f senkrecht zur Kraftachse bezogen, so ergeben sich für ursprünglich gleichorientierte Kristalle bei verschiedenen Versuchsgeschwindigkeiten s—f-Kurven, die sich etwa nach Abb. 4 voneinander unterscheiden. Der Widerstand gegen Verformung ist bei gleicher Querschnittsabnahme infolge der kombinierten Wirkung von Verfestigung, Erholung und Versuchsgeschwindigkeit[2]) um so größer, je höher die Versuchsgeschwindigkeit ist; und um so steiler verläuft dann die s—f-Kurve in Abb. 4. Die Spannung, bei der der Bruch stattfindet, die „wahre Zerreißspannung" s_{III}, die als Maß der Kohäsion genommen werden kann, ist vermutlich vom Grade der Verformung und der Versuchsgeschwindigkeit in weit geringerem Maße[3]) abhängig als der Widerstand gegen Verformung, so daß s_{III} der Einfachheit halber als konstant angenommen sei.

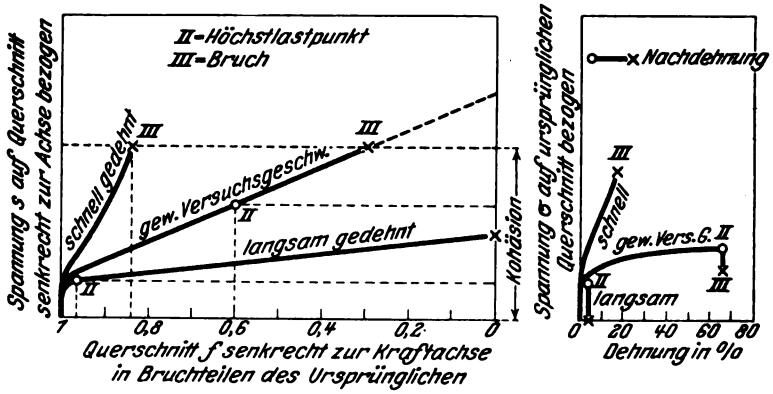


Abb. 4 und 5. Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit auf die Dehnung von Zinn-Einkristallen.

Der Beginn örtlicher Einschnürung aller Kurven in Abb. 4 ist dann nach Gl. (3) durch die Bedingung gegeben, daß die Tangente im Einschnürpunkt auf der Senkrechten durch Querschnitt = 0 die doppelte Einschnürspannung abschneidet. Für den schnell gedehnten Stab kann dieser Punkt weit oberhalb der Zeichnung liegen; ein solcher Stab bricht infolge Kohäsionsüberschreitung, wie Abb. 5 zeigt, wenn die gleichmäßige „Hauptdehnung" einen verhältnismäßig kleinen Betrag überschreitet. Für den bei gewöhnlicher Versuchsgeschwindigkeit untersuchten Stab liege der Einschnürpunkt unterhalb der Kohäsion bei einer beträchtlichen Querschnittsverminderung. Er wird infolgedessen entsprechend Abb. 5 eine große gleichmäßige Dehnung und außerdem eine kurze „Nachdehnung" infolge der örtlichen Einschnürung zeigen. Bei dem langsam gereckten Stab wird die Kohäsion unter Umständen überhaupt nicht erreicht, und sein Einschnürpunkt liegt dann dicht am Ausgangsquerschnitt; seine Dehnung ist, wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, geringfügig, dagegen muß sich sein Querschnitt in der Nachdehnung bis auf 0 verringern (Abb. 4)[4]).

---

[1]) Verh. d. Phys. Ges. 1923, S. 4; vgl. Erg. exakt. Naturwissensch. Bd. 2, S. 177—245. 1923.

[2]) Ludwik, P.: Int. Z. Metallogr. Bd. 8, S. 53—67. 1916.

[3]) Schmid, E.: Vortr. Int. Kongr. angew. Math. Mech. Delft 1924.

[4]) Anm. bei der Korrektur: Dr. Polanyi macht mich darauf aufmerksam, daß ein Trennungsbruch bei Zinn nicht beobachtet wird, sondern Zinn stets bis auf eine Schneide ($f = 0$) einschnürt. In der Nach-

Digitized by Google

4. Die Ausbildung einer örtlichen Einschnürung erfolgt also dadurch, daß ein in der Verformung zufällig vorauseilender Querschnitt von dem Augenblick an, wo $dP = 0$ wird, mit zunehmender Verformung schwächer als seine Nachbarquerschnitte wird und infolgedessen die weitere Verformung sich auf ihn und seine Umgebung beschränkt. Im Hinblick darauf, daß der geringste Unterschied in der Tragfähigkeit der verschiedenen Querschnitte den Vorgang der örtlichen Einschnürung auslöst, ist dessen Verzögerung sehr unwahrscheinlich.

Die Erfahrung lehrt nun, daß bisweilen in dem im vorhergehenden als das Gebiet gleichmäßiger Dehnung angesehenen Teil des Verformungsvorganges ähnliche Erscheinungen wie bei der Ausbildung der örtlichen Einschnürung auftreten: Kleine örtliche Schwächungen des Materials oder Inhomogenitäten bewirken schon vor Erreichung der Höchstlast eine mit der Verformung ständig zunehmende „verfrühte Einschnürung“[1]). Der Unterschied gegenüber dem bisher als „örtliche Einschnürung“ bezeichneten Vorgang liegt nur darin, daß gleichzeitig auch der übrige Stabteil mitdehnt. Nach Beginn der örtlichen Einschnürung dürfte dies, wenn wir von den in den letzten Abschnitten zu besprechenden Verwicklungen absehen, nicht eintreten, was praktisch bei den meisten Metallen auch der Fall ist.

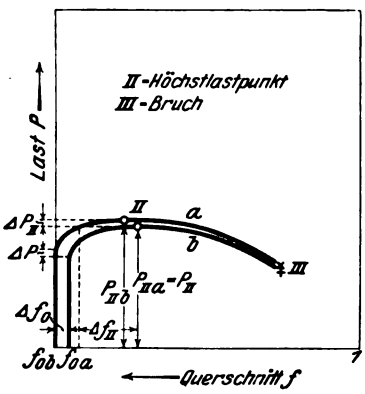


Abb. 6. Schema zur Entstehung einer „verfrühten Einschnürung“.

Die Entstehung einer „verfrühten Einschnürung“ ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bei der gewöhnlich auftretenden Form der Zerreißkurven (P—q) entsprechend Abb. 6 ein ursprünglich vorhandener kleiner Tragfähigkeitsunterschied ΔP_{II} zwischen verschiedenen Querschnitten bei Erreichung der Höchstlast P_{II} einem erheblichen Unterschied Δf_{II} in den Querschnitten bei Erreichung der Höchstlast entspricht. Würde dieser Tragfähigkeitsunterschied ΔP_{II} z. B. lediglich auf einen Größenunterschied $\Delta f_0 = f_{0a} - f_{0b}$ der Querschnitte zurückzuführen sein, so ergibt sich dieser bei Beginn aus:

$$\Delta P_{II} = P_{IIb} - P_{IIa} = \sigma_B (f_{0b} - f_{0a}) = \sigma_B \cdot \Delta f_0 , \tag{4}$$

wenn σ_B eine Materialkonstante, die sog. „Festigkeit“, und P_{IIa} und P_{IIb} die zu f_{0a} und f_{0b} gehörigen Höchstlasten sind, zu:

$$\Delta f_0 = \Delta P_{II} \cdot \frac{1}{\sigma_B} . \tag{5}$$

Der Tragfähigkeitsunterschied ist also dem ursprünglichen Querschnittsunterschied proportional. Wie aus Abb. 6 ohne weiteres hervorgeht, wächst der zu einem bestimmten Tragfähigkeitsunterschied ΔP_{II} zugehörige Querschnittsunterschied Δf mit zunehmender Last ständig bis zum Wert Δf_{II} an, von wo ab laut den Darlegungen des Abschnittes 2 die weitere Formänderung sich allein auf den Querschnitt f_a und seine Umgebung beschränkt. Der im Augenblick der Er-

dehnung wird häufig Gleitung auf einer anderen Ebene als in der Hauptdehnung beobachtet. Die Erklärung der eigenartigen Geschwindigkeitsabhängigkeit der Dehnung von Zinnkristallen wäre dann dahin abzuändern, daß bei der am schnellsten gereckten Probe nicht der Trennungsbruch, sondern der Beginn der Gleitung auf einem anderen Gleitebenensystem von geringerer Verfestigungsfähigkeit als das erste System die Hauptdehnung frühzeitig beendet. Ist die Spannung, bei der dieser Vorgang einsetzt, weniger geschwindigkeitsabhängig als die Spannung auf dem ersten Gleitebenensystem, läßt sie sich also etwa in erster Annäherung auch als konstant ansehen, so ergeben sich wieder ganz die obenbeschriebenen Verhältnisse (Abb. 4 und 5).

[1]) Diegel: Z. V. d. I. Bd. 47, S. 426—428. 1903; vgl. P. Ludwik: Elemente der Technologischen Mechanik, S. 22.

Digitized by Google

Zahlentafel 1. Zugversuche mit Metallen.

Last P kg	Gleichmäßig gedehnter Stabteil: Querschnittsverminderung q_g %	Gleichmäßig gedehnter Stabteil: Wahre Spannung s_g kg/qmm	Einschnürung: Querschnittsverminderung q_e %	Einschnürung: Wahre Spannung s_e kg/qmm	Bemerkungen
		1. Kupfer: Urspr. Querschnitt $f_0 = 291$ qmm.			
1000	0,7	3,5	—	—	Beginn einer Einschnürung: $q_E = 24{,}2\,\%$
2000	2,3	7,05	—	—	Höchstlast (graphisch): $q_{II} = 27\,\%$
3000	4,6	10,8	—	—	Gleichmäßige Querschnittsverminderung: $q_G = 27{,}5\,\%$
4000	7,3	14,8	—	—	
5000	11,7	19,5	—	—	
5700	17,0	23,6	—	—	
6000	21,4	26,2	—	—	
6140	**25,0**	28,2	26,3	28,7	
6120	26,8	28,8	30,6	30,3	
6050	27,5	28,5	36,9	32,9	
5700	(27,5)	—	47,1	37,1	
5350	(27,5)	—	53,0	39,2	
5000	(27,5)	—	59,4	42,5	
4500	(27,5)	—	66,2	45,9	
(∼4250)	(27,5)	—	(67,5)	(45,0)	Nach dem Bruch
		2. Flußeisen: Urspr. Querschnitt $f_0 = 175$ qmm.			
6500	5,0	39,1	—	—	Beginn einer Einschnürung: $q_E = 15{,}8\,\%$
7000	9,7	44,3	—	—	Höchstlast (graphisch): $q_{II} = 17{,}5\,\%$
7275	14,7	48,7	—	—	Gleichmäßige Querschnittsverminderung: $q_G = 17{,}1\,\%$
7310	**16,5**	50,1	21,8	53,5	
7200	16,8	49,4	28,6	57,7	
7000	16,9	48,1	35,3	61,9	
6800	17,0	46,9	40,6	65,4	
6500	17,1	44,8	46,2	69,1	
6000	(17,1)	—	53,5	73,9	
5200	(17,1)	—	64,1	82,7	
(∼4950)	(17,1)	—	(69,4)	(92,5)	Nach dem Bruch
		3. Aluminium: Urspr. Querschnitt $f_0 = 285$ qmm.			
1,0	0,2	3,5	—	—	Beginn einer Einschnürung: $q_E = \sim 7\,\%$
1,5	0,4	5,3	—	—	Höchstlast (graphisch): $q_{II} = 18\,\%$
2,0	1,2	7,1	—	—	Gleichmäßige Querschnittsverminderung: $q_G = 11{,}6\,\%$
2,3	2,8	8,6	—	—	
2,55	5,1	9,45	—	—	
2,70	8,2	10,3	11,2	10,7	
2,73	9,8	11,6	13,2	11,0	
2,75	**11,2**	10,9	19,0	11,9	
2,73	(11,6)	10,85	29,0	13,5	
2,60	(11,6)	—	39,3	15,0	
2,30	(11,6)	—	48,8	15,8	
2,00	(11,6)	—	63,3	19,1	
(1,40)	(11,6)	—	(63,3)	—	Nach dem Bruch

reichung der Höchstlast vorhandene Querschnittsunterschied Δf_{II} ist bei der üblichen Form der P—f-Kurve erheblich größer als der ursprüngliche Querschnittsunterschied Δf_0. Äußerlich

Digitized by Google

wird der Anblick einer „verfrühten Einschnürung" noch dadurch verschärft, daß der gleiche Querschnittsunterschied Δf bei großem Durchmesser d einem kleineren Durchmesserunterschied Δd als bei kleinem Durchmesser entspricht:

$$\Delta d = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(\sqrt{f_b} - \sqrt{f_a}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{f_b - f_a}{\sqrt{f_b} + \sqrt{f_a}}.$$

Also:

$$\Delta d = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\Delta f}{d_m}, \tag{6}$$

wenn $d_m = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(\sqrt{f_b} + \sqrt{f_a})$ den augenblicklichen mittleren Durchmesser bedeutet.

Aus Abb. 6 geht jedoch gleichzeitig hervor, daß mit bis auf 0 abnehmendem Tragfähigkeitsunterschied ΔP_{II} im Fall, daß dieser lediglich auf einer ursprünglichen Querschnittsungleichheit Δf_0, nicht aber auf Materialinhomogenität beruht, auch der Querschnittsunterschied Δf_{II} im Höchstlastpunkt bis auf 0 abnehmen muß. Für einen praktisch homogenen Stab durchweg gleichen Durchmessers müßten also immer noch Erreichung der Höchstlast, Beginn der Einschnürung und Erschöpfung der gleichmäßigen Dehnung zusammenfallen.

Diegel[1]) hat eine starke Verringerung der Bruchdehnung durch kleine örtliche Querschnittsschwächungen festgestellt. Eine Durchmesserverringerung an einer Stelle um 1% setzte die Dehnung von Kupfer von 50,5% auf 40,1%, eine Durchmesserverringerung von 4% auf 31,5% herab, und ähnlich bei anderen Stoffen. An Hand der Abb. 7, welche die P—q-Kurve des Kupferstabes in Zahlentafel 1 wiedergibt, können wir dem Einfluß der Querschnittsschwächungen quantitativ nachgehen. Ein Durchmesserunterschied von 1% bedeutet einen Querschnitts- und damit Tragfähigkeitsunterschied von ~2%. Wenn der geschwächte Querschnitt seine Höchstlast erreicht hat, ist die Last auf den übrigen Querschnitten noch um 2% von der Höchstlast entfernt. Entsprechend Abb. 7 ist ihre Querschnittsverminderung dann erst ~21,5%

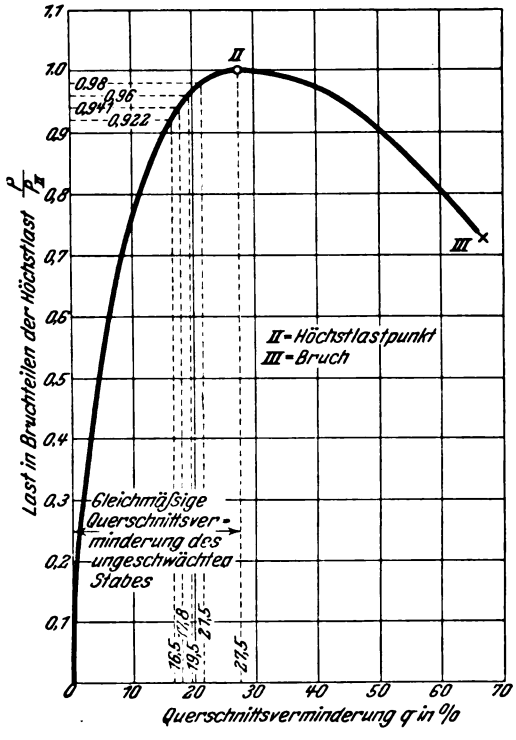


Abb. 7. Ermittlung des Einflusses von Querschnittsschwächungen auf das Verhalten von Kupfer beim Zugversuch.

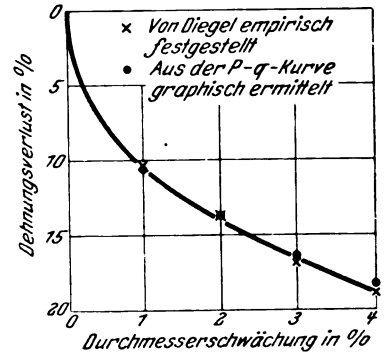


Abb. 8. Verminderung der Dehnung von Kupferstäben durch örtliche Querschnittsschwächungen.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

gegenüber einer Höchstlast- bzw. gleichmäßigen Querschnittsverminderung eines ungeschwächten Stabes von ~27,5%. Dies bedeutet aber eine Verringerung der gleichmäßigen Dehnung und damit vermutlich auch der gesamten Bruchdehnung um ~10,6%. Diegel fand hierfür 10,4%. Zahlentafel 2 und Abb. 8 geben die auf diese Weise ermittelten Dehnungsverluste im Vergleich zu den von Diegel beobachteten wieder. Die Übereinstimmung kann als befriedigend angesprochen werden, obwohl auf die Veränderung der Widerstandsverhältnisse infolge der Kerbwirkung keine Rücksicht genommen ist[1]). Abb. 9 zeigt schließlich noch die Vergrößerung der Kerbtiefe bis zur Erreichung der Höchstlast nach dieser Untersuchung.

Zahlentafel 2. Einfluß von Querschnittsschwächungen auf die Querschnittsverminderung und Dehnung von Kupferzerreißstäben.

Ursprüngliche Schwächung des		Gleichmäßige Querschnittsverminderung	Durchmesser des gleichmäßig gedehnten Teils in Prozenten vom ursprünglichen	Abweichung des engsten Durchmessers vom gleichmäßigen in Prozenten vom gleichmäßigen	Gleichmäßige Dehnung	Verlust an gleichmäßiger Dehnung	Von Diegel beobachtet	
Durchmessers	Querschnitts						Gesamtdehnung	Verlust an Gesamtdehnung
%	%	%			%	%	%	%
0	0	27,5	85,2	0	38,0	0	50,5	0
1	2,0	21,5	88,5	3,6	27,4	10,6	40,1	10,4
2	4,0	19,5	89,7	5,0	24,4	13,8	36,7	13,8
3	5,9	17,8	90,7	6,1	21,6	16,4	33,5	17,0
4	7,8	16,5	91,5	6,9	19,7	18,8	31,5	19,0

5. Die Erfahrung lehrt jedoch, wie Zahlentafel 1 und Abb. 10 zeigen, daß selbst bei hochschmelzenden Metallen die Vorgänge der Erreichung der Höchstlast, des Beginns örtlicher Einschnürung und die Vollendung der gleichmäßigen Dehnung sich nicht völlig decken. Und zwar beginnt in der Regel die örtliche Einschnürung vor Erreichung der Höchstlast, während die gleichmäßige Dehnung dem Betrage nach häufig etwa der Höchstlast-Querschnittsverminderung entspricht, zeitlich aber erst erheblich später zum Stillstand kommt. Bei Zink erfolgt die gleichmäßige Dehnung zum größten Teil erst nach Erreichung der Höchstlast[2]).

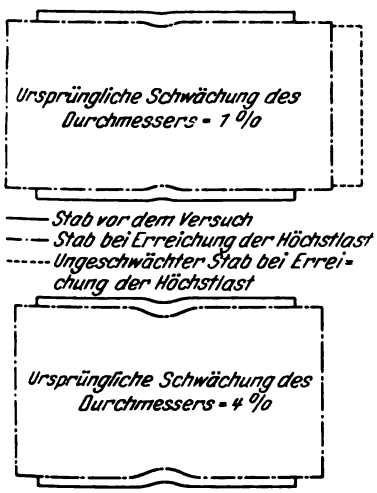


Abb. 9. Einfluß kleiner Querschnittsschwächungen auf das Verhalten von Kupferstäben beim Zerreißversuch.

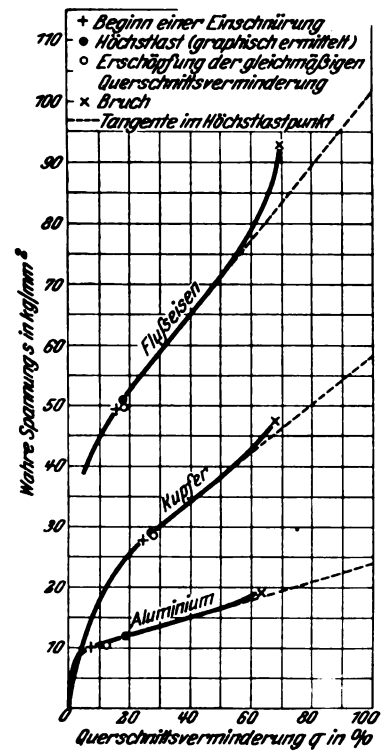


Abb. 10. Wahre Spannungs-Querschnittsverminderungskurven für Flußeisen, Kupfer und Aluminium.

[1]) Ludwik, P. u. R. Scheu: Stahleisen Bd. 43, S. 999—1001. 1923; vgl. Z. V. d. I. Bd. 68, S. 212—214. 1924.

[2]) Martens, A.: Mitt. Materialpr.-Amt 1889, Erg.-H. 4. — Sachs, G.: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 187—193. 1925.

Digitized by Google

Ein Grund hierfür ist von Ludwik[1]) erörtert worden, nämlich der Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit. Da der Beginn der Einschnürung eine Erhöhung der spezifischen, d. h. der auf die Längeneinheit bezogenen Deformationsgeschwindigkeit im einschnürenden Teil bedingt, wird dessen Widerstand gegen die weitere Verformung erhöht. Je nach der Größe des Geschwindigkeitseinflusses dehnt sich infolgedessen der übrige Stabteil, dessen spezifische Deformationsgeschwindigkeit und damit der Widerstand bei gleichbleibender Maschinengeschwindigkeit[2]) fällt, mehr oder weniger stark nach, wobei die Kraft in der Regel zunächst weiter ansteigen wird.

Allgemein wäre danach als Ursache des Auseinanderfallens der Erreichung der Höchstlast, des Beginns der Einschnürung und der Erschöpfung der gleichmäßigen Dehnung der Umstand anzusehen, daß eine bei den aus Gl. (1) gezogenen Folgerungen stillschweigend gemachte Voraussetzung nicht erfüllt ist. Die dort durchgeführten Betrachtungen gelten nur, wenn alle Querschnitte des Probestabes die gleiche s—q-Kurve besitzen. Und zwar erscheint ein weiterer Anstieg der Last nach Beginn einer Einschnürung damit identisch, daß durch den Vorgang der beginnenden Einschnürung der Widerstand des kleinsten Querschnitts gegen weitere Verformung erhöht wird, anstatt daß er, wie bisher angenommen, herabgesetzt wird. Die übrigen Querschnitte müssen dann ebenfalls nachdehnen, und es können sich unter Umständen, wie häufig beobachtet, mehrfache Einschnürungen ausbilden. Bei sehr scharfen dahingehenden Einflüssen, wie dem der Geschwindigkeit bei Glas, kann sich der Unterschied zwischen dem Vorgang der gleichmäßigen Dehnung und dem der örtlichen Einschnürung völlig verwischen. Denkbar ist dann noch der Fall, daß die Steigerung des Widerstandes im stärkst verformten Teil gegenüber den anderen Querschnitten so gering ist, daß kein weiterer Lastanstieg mehr erfolgt. Eine Vergrößerung der gleichmäßigen Dehnung kann dann nur erfolgen, wenn in dem gleichmäßig gereckten Stabteil der Widerstand gegen weitere Verformung fällt, wie es bei dem Einfluß der Geschwindigkeit infolge der örtlichen Konzentration der Verformung auf das Gebiet der Einschnürung der Fall ist. Als Einflüsse, die den Widerstand des einschnürenden Querschnitts erhöhen, ist bisher außer der Zunahme der spezifischen Geschwindigkeit infolge des Einschnürvorganges noch die versteifende Wirkung des dem Einschnürungsquerschnitt benachbarten Materials (Kerbwirkung) erkannt[3]).

Allgemein bestimmt also die Höchstlastbedingung [1] lediglich die Erreichung der Höchstlast. Ein Zusammenfallen mit dem Einschnürbeginn und der Erschöpfung der gleichmäßigen Dehnung findet nur statt, wenn gewisse Voraussetzungen erfüllt sind. Praktisch können diese Voraussetzungen jedoch in vielen Fällen als erfüllt angesehen werden.

6. Der Vollständigkeit halber bleibt zu erwähnen, daß nicht nur theoretisch[4]), sondern auch praktisch ein Einfluß der Einschnürung noch in beträchtlicher Entfernung von der Einschnürstelle, bestehend in allmählicher Zunahme des Durchmessers mit wachsender Entfernung von der Einschnürstelle, festzustellen ist. Ähnlich, und zwar in gleichem Sinne, also den Einfluß der Einschnürung unter Umständen verstärkend, kommt auch ein Einfluß des Stabkopfes zur Geltung, so daß bei Stoffen mit starker gleichmäßiger Dehnung eine wirklich gleichmäßige Dehnung nur bei sehr langen Stäben festzustellen sein wird. Nach gemeinsam mit Herrn Richter durchgeführten Untersuchungen ist bei Flußeisen von einem Abstande vom dreifachen Durchmesser

---

[1]) Phys. Z. Bd. 10, S. 412—413. 1909; vgl. Elemente Techn. Mech. S. 20.

[2]) Der Einfachheit halber sei der Fall betrachtet, daß die Maschinengeschwindigkeit bei einer durchweg gleichmäßigen Dehnung des Stabes stets die gleiche spezifische Deformationsgeschwindigkeit erzwingen würde.

[3]) Ludwik, P.: Z. öst. Ing. u. Arch.-V. Bd. 67, S. 597—602. 1915.

[4]) v. Moellendorff, W.: Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 41, S. 60—62. 1923.

Digitized by Google

des gleichmäßig gedehnten Stabteils ab die Dehnung bis zu einer Entfernung vom doppelten Durchmesser an den mit einem Übergang versehenen Stabkopf heran praktisch als gleichmäßig anzusprechen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Bestimmung des Höchstlastpunktes für eine stetige, zur Abszissenachse offene Spannungs-Querschnitts-(s—f-)Kurve allgemein abgeleitet.

2. Es wird das Zusammenfallen der Erreichung der Höchstlast, des Beginns der örtlichen Einschnürung und der Erschöpfung der gleichmäßigen Dehnung postuliert.

3. Die Wirkung eines beliebigen stetigen und eines unstetigen Verlaufs der s—q-Kurve äußert sich unter Umständen in mehrfachen Wiederholungen des Einschnürvorganges.

4. Der Einfluß ursprünglicher Größenunterschiede verschiedener Querschnitte verstärkt sich mit zunehmender Verformung unter Bildung einer „verfrühten Einschnürung".

5. Erhöhung der Tragfähigkeit des Einschnürquerschnittes infolge des Vorganges der beginnenden Einschnürung bedingt unter Umständen ein Auseinanderfallen der Punkte, wo die Höchstlast erreicht wird, eine örtliche Einschnürung beginnt und die gleichmäßige Dehnung erschöpft ist.

6. Einschnürung und Stabkopf wirken dahin, daß eine wirklich gleichmäßige Dehnung unter Umständen nur bei sehr langen Stäben auftritt.

An den Bericht schloß sich folgender Meinungsaustausch an.

Dr.-Ing. Nádai: Ich möchte mir eine Frage an den Herrn Vortragenden erlauben. Gerade das letzte Diagramm enthält als Ordinaten wahre Spannungen. Nun haben Sie aber Querschnittsverminderungen von 60% im Augenblick des Bruchs. Das sind Stäbe, die sich sehr stark einschnüren. Wie verstehen Sie da die wahre Spannung im Augenblick des Bruchs?

Dr.-Ing. Sachs: Ich habe im Vortrag gesagt, daß die physikalische Bedeutung dieser „wahren Spannung" für die Betrachtung gänzlich gleichgültig ist. Die wahre Spannung, um die es sich hier handelt, ist lediglich definiert als Kraft durch den jeweils vorhandenen Querschnitt. Sie ist einfach eine Hilfsgröße, deren physikalische Bedeutung für die vorliegenden Betrachtungen nicht näher erörtert worden ist. Es ist schon von Ludwik diskutiert worden, daß einerseits die Spannungsverteilung im Querschnitt nicht gleichmäßig ist, und daß infolgedessen dieser Spannungswert nur eine mittlere Spannung darstellt, daß andererseits auch diese Spannung, physikalisch gesprochen, nicht allein durch Materialänderung, sondern auch durch den komplizierten Spannungszustand in diesem Stabteil bedingt ist.

Die Betrachtungen gelten jedenfalls ganz unabhängig davon, welches die physikalische Bedeutung der wahren Spannung ist.

Dr.-Ing. Nádai: Noch ein Wort der Erwiderung. Ich möchte keinen Einwand gegen Ihre Betrachtungen erheben, die sich auf die Formänderungszustände beziehen. Aber in der Abbildung war die „wahre Bruchspannung" durch ein Kreuz bezeichnet. Da sollte man doch meinen, es wäre eine Bruchspannung. Da der Bruchvorgang in einem eingeschnürten Stab doch gewöhnlich kompliziert ist, wird man wahrscheinlich sehr verschiedene Spannungen im Bruchquerschnitt bekommen. Die wahre Zerreißfestigkeit (Kohäsion) ist das nicht.

Dr.-Ing. Sachs: Das soll damit auch gar nicht ausgesprochen werden. Erfahrungsgemäß ist die Spannung im Augenblicke des Bruchs auch bei einschnürenden Stoffen sehr weitgehend unabhängig von den Vorbedingungen. Welche Bedeutung diese Größe hat, ist noch gänzlich ungeklärt. Nach der Bruchtheorie von Griffith und anderen Betrachtungen, die in der letzten Zeit gepflogen worden sind, sehen wir den Bruch überhaupt als einen Unfall an, der dadurch bedingt ist, daß an einer zufällig ausgezeichneten Stelle in dem Stoff gerade die Spannung ausreicht, um die atomaren Bindungen, die Kohäsion, zu lösen. Ob aber dieser Wert ein Tausendstel der Kohäsion ist oder ein anderer Bruchteil, ist für uns gleichgültig, wenn wir wissen, daß erfahrungsgemäß die Größe, die wir da messen, für den betreffenden Stoff charakteristisch ist, daß wir sie also als Arbeitsgröße durchaus gebrauchen können.

Dr.-Ing. László: Ich möchte auch noch einiges zu der wahren Bruchspannung bemerken und den Herrn Vortragenden darauf aufmerksam machen, daß wir mit diesem Wert nicht viel anfangen können. Diese

Digitized by Google

wahre Bruchspannung ist eigentlich der Form des Deformationsvorganges beim Zerreißversuch zugeordnet. Wenn man also einen anderen Spannungszustand vor Augen hat, wird man für die Bruchfestigkeit oder für den Bruchbeginn fast nie einen Schluß aus dieser wahren Bruchspannung ziehen können. Sie ist, zwar als durchschnittlicher Wert berechnet, in dem Bruchquerschnitt aber nur einem unendlich dünnen Kreisring zugeordnet. Die Kontraktion könnte man zwar auch als eine durchschnittliche Verformung im eingeschnürten Querschnitt betrachten. Dieser Verformungsgrad ist aber in der Wirklichkeit auch nur einem unendlich dünnen Kreisring eigen. Man hat weiterhin keine Veranlassung, anzunehmen, daß diese beiden unendlich dünnen Kreisringe im allgemeinen zusammenfallen. Also die Einschnürung (Kontraktion) und die betrachtete und als wahre bezeichnete Bruchspannung dürften, auch von anderen Umständen abgesehen, kaum als Koordinaten eines Punktes der Verfestigungskurve betrachtet werden.

Dr.-Ing. Sachs: Ich möchte nur erwidern, daß in meinen Ausführungen eigentlich von dieser wahren Bruchspannung überhaupt nicht die Rede gewesen ist. Alles, was bisher eingewendet ist, geht auf die physikalische Bedeutung dieser wahren Bruchspannung ein, die sehr verwickelt ist. Es ist aber für uns von wesentlicher Bedeutung, daß bei irgendeinem Spannungszustand, wie er eben durch den Zugversuch als praktisch brauchbarste Probe herbeigeführt wird, bei irgendeiner Kraft bei einer bestimmten Maximalspannung im Material eine Lösung der Teilchen voneinander eintritt, daß da der wirkliche Bruch des Materials stattfindet. Es ist auch bekannt, daß Stoffe, die eine sehr kleine Querschnittsverminderung und entsprechend auch eine kleine wahre Bruchspannung haben, sich viel ungünstiger verhalten als solche, die bei sonst gleichen Festigkeitseigenschaften eine sehr hohe Querschnittsverminderung und infolgedessen eine sehr hohe — nach Übereinkunft so genannte — wahre Bruchspannung haben.

Professor Dr. Körber: Ich möchte noch einige Bemerkungen zu diesem Problem machen, da ich mich zur Zeit wieder mit Versuchen zur Deutung der Spannungs-Querschnittsverminderungskurve befasse. Nach den Ergebnissen dieser neueren Versuche ist dies keineswegs die Kurve, die die Verfestigung des Werkstoffes in Abhängigkeit von der Querschnittsverminderung darstellt. In der Tat spielt, wie schon von Nádai angedeutet worden ist, die Ausbildung der Einschnürung bezüglich der hier auftretenden Spannungen eine merkliche Rolle. Wenn man von dieser durch die Gestalt vorgetäuschten Verfestigung absieht, so verläuft die Kurve der wahren Verfestigung wesentlich flacher, wobei sich der Charakter der Kurve anscheinend nicht ändert; es bleibt eine stetig, nahezu geradlinig ansteigende Kurve.

Nun möchte ich noch auf einen anderen Punkt kurz zu sprechen kommen. Sachs hat in Abb. 4 und 5 eine Auslegung von Versuchsergebnissen von Polanyi an Zinn-Einkristallen gegeben. Er führt aus, daß die wahre Zerreißspannung dort in weiten Grenzen unabhängig von der Ausführung des Zerreißversuches anzunehmen ist, daß dagegen die Querschnittsverminderung, bei der der Riß eintritt, ganz verschieden sei. Bei schneller Beanspruchung hat er die Querschnittsverminderung beim Bruch sehr klein gewählt, bei langsamer dagegen sehr groß. Nun möchte ich die Frage aufwerfen: Dürfen wir diese Überlegungen auf unser normales Metall, auf Stahl und Flußeisen übertragen? Nach meinen Erfahrungen habe ich gewisse Bedenken. Ich habe vor mehreren Jahren eine Reihe von Schlagzugversuchen an weichem und härterem Stahl ausgeführt. Dabei hat sich ergeben, daß die Querschnittsverminderung beim Bruch, also die Brucheinschnürung, nahezu unabhängig war von der Geschwindigkeit der Versuchsausführung. Ob langsam in der Zerreißmaschine oder ob schnell in einem Pendelschlagwerk mit einem Schlag zerrissen wurde, immer brach der Stab bei derselben Querschnittsverminderung. Über die Größe der Spannung beim Bruch gestatteten die damaligen Versuche keine Aussage. Inzwischen habe ich zusammen mit Herrn von Storp Versuche gemacht, die dynamische Spannungsdehnungskurve aufzunehmen. Die Unabhängigkeit der Brucheinschnürung von der Versuchsgeschwindigkeit ist dabei erneut bestätigt worden. Die Höchstbelastung ist durchweg größer als beim statischen Versuch gefunden worden, was aber nicht notwendigerweise in dem Sinne auszulegen ist, daß die wahre Einschnürspannung entsprechend größer sei, da die örtliche Einschnürung beim Schlagversuch bei geringerer Querschnittsabnahme einzusetzen pflegt. Die Ergebnisse lassen sich für den Augenblick des Bruches leider nicht so genau auswerten, daß ich ein sicheres Urteil über die Größe der Zerreißspannung bei schnellerem und langsamerem Zugversuch darauf gründen könnte.

Die Vermutung von Sachs, daß Flußeisen und weicher Stahl bei schneller Beanspruchung spröde werden wird, möchte ich bezweifeln, wenigstens solange der Werkstoff sich in normalem, feinkörnigem Zustande befindet und die Geschwindigkeit der Beanspruchung innerhalb der praktisch vorkommenden Grenzen liegt. Wohl wird der Werkstoff, wenn wir ihn durch Überhitzen, durch grobkörnige Rekristallisation nach kritischer Verformung od. dgl. verderben, sehr kerbspröde; im anderen Falle bezweifle ich es sehr stark. Selbst bei Geschwindigkeiten, wie sie bei Schußproben, Panzerplattenbeschießung usw. auftreten, deuten die Ergebnisse darauf hin, daß der Stahl noch weit entfernt ist, sich spröde zu zeigen.

Digitized by Google

Für sehr wichtig halte ich den Hinweis, daß schon kleinste Querschnittsverminderungen und Querschnittsunregelmäßigkeiten des Probestabes im Ausgangszustand auf die Ergebnisse der Prüfung, insbesondere der Dehnungsmessung, so großen Einfluß haben können, wie von Herrn Dr. Sachs durch Versuchsergebnisse belegt worden ist.

Dipl.-Ing. Fettweis: Ich kann mit einem Punkte der Ausführungen des Herrn Vortragenden nicht ganz einverstanden sein. Der Vortragende macht nämlich das Vorzeichen von dP von der Form der s—q-Kurve abhängig. Bei einsinnig gekrümmter s—q-Kurve soll dP nur einmal das Vorzeichen wechseln, und zwar soll die s—q-Kurve bei einem Maximum von P der Höchstlastbedingung entsprechend nach unten offen sein. Entsprechend soll bei nach oben offener s—q-Kurve dP mit Zunahme der Verformung von negativen zu positiven Werten übergehen, und bei mehrfachem Vorzeichenwechsel von dP soll die (s—q-) Linie mehrere Wendepunkte aufweisen. In Wirklichkeit ist die Beziehung zwischen den beiden Kurven nicht so einfach.

Fragt man sich zunächst, welche bestimmte Funktion s von q sein muß, damit P beständig einen konstanten Wert K beibehält, so ergibt sich als Bedingung hierfür $P = s(1 - q) = K$, und damit $s = \frac{K}{1 - q}$. In diesem Falle wird also der Zusammenhang zwischen s und q durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt, welche die Abszissenachse und eine Parallele zur Ordinatenachse im Abstande + 1 zu Asymptoten hat. Setzt man für K verschiedene Werte ein, so erhält man eine Schar von solchen Hyperbeln. Zeichnet man nun in ein solches Kurvenblatt eine beliebige s—q-Kurve ein, so kann man für jeden Punkt derselben den jeweiligen Wert von P finden, indem man auf der durch diesen Punkt gehenden Hyperbel zur Ordinatenachse zurückgeht. Die Hyperbeln haben die Eigenschaft, daß alle ihre Tangenten auf der zur y-Achse parallelen Asymptoten die doppelte Länge der Ordinate des Berührungspunktes abschneiden. Für eine s—q-Kurve beliebiger Form gilt das nach den Ausführungen des Vortragenden nur dann, wenn die P-Kurve in dem entsprechenden Punkt eine zur Abszissenachse parallele Tangente hat, das heißt, wenn P hier ein Maximum, Minimum oder auch nur einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente aufweist. Die Tangente in einem solchen Punkt der (s—q-)Kurve fällt mit derjenigen der Hyperbel durch diesen Punkt zusammen. Beide Kurven berühren sich also hier, und von der Art der Berührung hängt es ab, ob P hier ein Maximum bzw. Minimum besitzt oder nicht. Verläuft die ($s-q$-)Kurve in der Umgebung des Berührungspunktes vollständig unterhalb der Hyperbel, so hat P hier ein Maximum, ganz gleichgültig, wie die Krümmung der Kurve beschaffen ist. Sie kann daher auch nach oben offen sein. Solche Fälle kommen auch tatsächlich vor. Es gibt gewisse Spezialstähle, bei denen die Bruchgrenze bei einer bestimmten Vergütungstemperatur dieselbe Größe hat wie die Streckgrenze, die dazu noch praktisch mit der E- und P-Grenze zusammenfällt. Bei anderen Vergütungstemperaturen liegt die Bruchgrenze nur einige Zehntel Kilogramm höher als die Streckgrenze. Das Zerreißdiagramm verläuft also in diesem Falle von der Streckgrenze bis zur beginnenden Einschnürung parallel oder nahezu parallel zur Grundlinie. Die $s-q$-Kurve muß also, da sie mit der Hyperbel durch den Berührungspunkt ganz oder fast ganz zusammenfällt, nach oben offen sein.

Bei einem Minimum von P erfolgt die Berührung vollständig von oben. Ein solcher Fall kann bei gewöhnlichem Stahl nach dem Kaltrecken und Altern eintreten. Die Zerreißkurve fällt dann nach Erreichung der mit der E-Grenze zusammenfallenden S-Grenze allmählich bis zu einem Minimum ab, um dann durch ein flaches Maximum zu gehen, das einer Berührung von unten mit einer zweiten Hyperbel entspricht. Hier kann ebenfalls die ($s-q$-)Kurve einsinnig nach oben gekrümmt sein. Bei dem zuletzt erwähnten Werkstoff kann es auch vorkommen, daß die Zerreißkurve hinter der Streckgrenze nur einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente besitzt. Auch in diesem Falle ist es möglich, daß die betreffende $s-q$-Kurve in ihrem ganzen Verlaufe nach oben offen ist. Das wären also Beispiele für die 3 Fälle: 1. Maximum von P, 2. Maximum und Minimum von P und 3. für einen Wendepunkt, wobei in allen 3 Fällen die ($s-q$-)Kurve nach oben offen ist.

Dr.-Ing. Sachs: Ich bin Herrn Fettweis für diesen Hinweis dankbar. Ich habe die Kraftformänderungskurve und die Spannungsänderungskurve auch miteinander in Beziehung zu bringen versucht, bin aber dabei etwas nachlässig vorgegangen. Diese Beziehungen sind nicht so einfach, wie ich sie dargestellt habe. Es ist, wie Fettweis schon ausgeführt hat, doch recht schwierig, die Betrachtungen auf die Spannungs-Formänderungskurve zu übertragen, und sie lassen sich nicht so klar durchführen, wie an der Kraft-Formänderungskurve.

Dr. Laszlo: Der Vortragende hat, mit Hinweis auf Ludwik, einige Worte den Erscheinungen bei dynamischen Beanspruchungen gewidmet. Herr Professor Körber weist weiter darauf hin, daß er, im Gegensatz zu den Beobachtungen bei dynamischen Zerreißversuchen mit Zinn, bei seinen dynamischen Zerreißversuchen mit verschiedenen Stahlsorten, nie eine Verminderung der Einschnürung gegenüber jener bei den statischen Zerreißversuchen beobachtet hat. Es ist gut möglich, daß Herr Professor Körber eben noch nicht die Grenze

Digitized by Google

der Geschwindigkeit erreicht hat, wo der Bruch bei einer verminderten Einschnürung hätte auftreten müssen. Die Frage der Geschwindigkeit möge man nicht damit abtun, daß man sagt, für manche Materialien gibt es keine Grenzen. Es gibt wahrscheinlich überall Grenzen, auch im Falle der Panzerplatten. Nur haben wir sie bei dem diesbezüglich guten Material bisher vermutlich noch nicht erreicht.

Dr. Siebe: Ich möchte, anknüpfend an die normalen Kurven der effektiven Spannungen, wie sie Abb. 11 zeigt, noch auf die Ähnlichkeit dieser Kurven mit den sog. Ziehkurven von Drähten hinweisen. Diese Kurven stellen die normale Zerreißfestigkeit in kg/qmm in Abhängigkeit von der vorhergegangenen Kaltreckung, gemessen als Prozent Querschnittsverminderung, dar. Wenn es sich hierbei auch nicht um Kurven der effektiven Spannung handelt, so ist die Ähnlichkeit mit diesen schon darin begründet, daß der Zerreißversuch mit hartgezogenen Drähten infolge der geringen Dehnung von harten Drähten in der Höchstlast kg/qmm annähernd die effektive Spannung des betreffenden Querschnittes vor Beginn der Einschnürung angibt. (In Wirklichkeit liegt die Kurve der effektiven Spannung bei gleicher Prozent-Querschnittsabnahme um ein gewisses höher als die Ziehkurve.) Abb. 11[1]) gibt das normale Bild der Ziehkurve eines Aluminiumdrahtes, der von 8 mm an 0,5 mm gezogen wurde, also eine Querschnittsverminderung von 99,75% erfahren hatte. Man erkennt, wie, ähnlich der effektiven Spannung, zunächst die Kurve stärker mit nach unten offener Krümmung ansteigt, um dann als Gerade zu verlaufen und am Schluß stärker anzusteigen mit nach oben offener Krümmung. Während es nun bei den Kurven der effektiven Spannung möglich ist, durch langsamere Zerreißgeschwindigkeit den aus der Richtung der Geraden nach oben abweichenden Ast mehr und mehr wieder in die Richtung der Geraden zu bringen [Ludwik[2]) führt das Ansteigen auf erhöhte Fließgeschwindigkeit zurück], steht anscheinend dieser Anstieg bei der Ziehkurve, der allerdings erst bei wesentlich höheren Ziehstufen, zuweilen erst oberhalb 99% in Erscheinung tritt, nicht mit einer erhöhten Fließgeschwindigkeit in Zusammenhang; denn eine Zunahme der Ziehgeschwindigkeit bzw. eine stärkere prozentuale Querschnittsabnahme findet auf dem Feinzug bei den betreffenden Drahtstärken nicht statt. Man könnte versucht sein, diese Eigentümlichkeit auf den Maßstab der Abszisse zurückzuführen, aber auch die logarithmische Auftragung sowohl $\log f$ als auch $\log \frac{f_0}{f}$ ergibt für Kupfer am Ende einen, wenn auch nicht so stark nach oben gekrümmten Kurvenast; eine andere Auftragung logarithmischer Art, wie z. B. der Logarithmus der prozentualen Querschnittsabnahmen, führt zu einer ebenso starken Ausbildung des Anstiegs des oberen Astes wie die Querschnittsabnahme selbst. Inwieweit die Erscheinung mit dem bei dünnen Drähten evtl. stärkeren Zusammenfallen von Reck- und Prüffluß zusammenhängt, möchte ich offen lassen. Jedenfalls ist die Ähnlichkeit der Ziehkurve und der normalen Kurve der effektiven Spannung bemerkenswert, und die an sich bekannten bei den höchsten Ziehstufen auftretenden Festigkeitswerte von 28—30 kg/qmm für Aluminium und von 55—60 kg/qmm für Kupfer (60 kg/qmm bei Draht von 0,07 qmm Durchmesser) sind eigenartig und auch in der Literatur, wenn sie erwähnt werden, meines Erachtens nicht hinreichend gedeutet. Möglicherweise ist der Verlauf der Verfestigung bei sehr hohen Reckgraden doch noch ein anderer als der in den normalen bis zu mittlerem Reckgrade empirisch kontrollierbaren Kurven der effektiven Spannung.

Dr.-Ing. G. Sachs: Die von Siebe mitgeteilten Erscheinungen sind von mir in meinem Buch: „Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle“ (Leipzig 1925) erörtert worden. Die Ähnlichkeit zwischen der Kurve der durch den Ziehprozeß erhöhten Festigkeiten und den wahren Spannungen beim Zugversuch ist bis zur Höchstlast physikalisch begründet. Darüber hinaus macht sich jedoch beim Zugversuch die Wirkung der Einschnürung in einer Erhöhung der wahren Spannung bemerkbar, ohne daß das Material dem Betrage dieser Erhöhung entsprechend verfestigt ist (vgl. Diskussionsbeiträge Körber und Houdremont). Die Ähnlichkeit der beiden Kurven in ihrem letzten Teil ist daher eine rein äußerliche. Die von Siebe wiedergegebene Kurve für Kupfer fällt innerhalb der Versuchsfehler mit den Ergebnissen zahlreicher anderer Forscher zusammen.

Die starke Erhöhung der Festigkeit durch den Ziehprozeß bei Querschnittsabnahmen über 90% läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären: Kleinere Kaltverformungen haben auf die Zerreißspannung keinen Einfluß, weil beim Zugversuch der Stoff sowieso erst nach erheblichen Verformungen reißt. Der Bruch ist dabei so aufzufassen, daß der Verformungswiderstand des Stoffes durch die Verformung so groß geworden ist, daß der Zusammenhalt der Teilchen — die Kohäsion — überwunden wird. Werden jedoch dem Stoff Verformungen aufgezwungen, die wirksamer sind als die größten Verformungen beim Zugversuch, und die, wie das Walzen und Ziehen, keine Anforderungen an die Kohäsion des Stoffes stellen, so wird der Stoff in höherem Maße verfestigt, als es durch den Zugversuch möglich ist. Versuche von Stribeck[3]) zeigen übrigens,

[1]) Die Abb. 11 ist in der Veröffentlichung fortgelassen.

[2]) Ber. Nr. 55 Werkstoffaussch. V. d. Eisenh. [3]) Z. V. d. I. Bd. 53, S. 241—250. 1909.

Digitized by Google

daß dann auch der Zerreißwiderstand merklich (bis 20%) erhöht ist. Eigenartig bleibt jedoch der sehr starke Anstieg bei sehr starken Verformungen, der allerdings durch die logarithmische Darstellung wesentlich gemildert wird.

Dr. Siebe (Nachschrift): Die Ausführungen von Sachs decken sich in wesentlichen Punkten nicht mit den meinigen; infolgedessen ist die Antwort von Sachs auch keine eigentliche Erklärung der von mir angeschnittenen Frage. Jedenfalls dürften die eigenartigen, bisher noch wenig geklärten Verhältnisse der Ziehkurve bei Querschnittsabnahme oberhalb 90% auch ihrerseits zur Klärung des Zerreißversuches bzw. des Wesens der Verfestigung beitragen.

Dr.-Ing. Houdremont: Nádai hatte vorhin an den Vortragenden die Frage gerichtet, was er unter der Spannung im Augenblicke des eintretenden Bruches verstehen wollte, da die Verhältnisse hier nicht so einfach liegen würden. Ebenso wies Körber bereits darauf hin, daß man von Spannung im Sinne des Quotienten von Last: Querschnitt nach beginnender Einschnürung nicht mehr sprechen könnte. Ich möchte nur kurz darauf aufmerksam machen, daß Dr. E. Siebel in einer demnächst in „Stahl und Eisen" erscheinenden Arbeit den Versuch gemacht hat, den durch die Einschnürung hervorgerufenen Spannungszuwachs in praktischen Grenzen unter vereinfachten Annahmen rechnerisch zu ermitteln, und zu dem Ergebnis kommt, daß die mittlere Spannung an einer Einschnürstelle $\sigma = k_f\left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{d}{r}\right)$, wenn k_f den Formänderungswiderstand, d den Stabdurchmesser an der Einschnürstelle und r den Radius der Einschnürung bedeuten. Praktische Versuche, die ich an künstlich eingeschnürten Stäben ausführte, ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen ermitteltem und errechnetem Werte; ebenso war der Versuch, mittels dieses Rechenverfahrens den wahren Verlauf der Verfestigungskurve aus dem Zerreißversuch zu ermitteln, von Erfolg.

Das Verhalten inhomogener Aluminium-Gußblöckchen beim Kaltwalzen[1]).

Makroskopische Verfolgung der Entstehung einer Walztextur[2]).

Von **E. Seidl** und **E. Schiebold**[3]).

A. Einleitung.

Aufgabe.

Das Verhalten der in der Technik verwendeten Metalle und Legierungen bei der Beanspruchung, z. B. durch Pressen, Ziehen, Schmieden, Walzen, Verdrillen, ist außer durch die Art des Spannungsfeldes durch die chemische Zusammensetzung und den kristallographischen Aufbau bedingt. Besonders beeinflußt die chemische und physikalische Inhomogenität des Gußmaterials in hohem Maße die Verformbarkeit.

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, das Verhalten von Gußaluminium an Probeblöckchen, die aus Kristallzonen verschiedener Art herausgeschnitten wurden, beim Kaltwalzen zu untersuchen. Diese Art der Beanspruchung wurde, wiewohl sie einen stärker verwickelten Vorgang darstellt als etwa Drücken oder Ziehen, mit Rücksicht auf die ausgedehnte Verwendung gewalzter Metalle in der Praxis gewählt.

Untersuchungsverfahren.

Es kam darauf an, durch Augenschein zu überzeugen. Daher wurde unter den verschiedenen Untersuchungsmöglichkeiten die Betrachtung der geometrischen Verhältnisse der Kristallgruppen, insbesondere die Gestaltsänderung der aufbauenden Kristalle in Beziehung zur

---

[1]) Original: Z. Metallkunde Bd. 17, Heft 7, 9, 10, 11. 1925.

[2]) Wir unterscheiden zwischen Kristalltextur und -struktur. Unter Kristalltextur verstehen wir die Anordnung der Kristalle zueinander (Kristallgefüge) und den mikroskopischen Aufbau, unter Kristallstruktur den (röntgenographisch zu erfassenden) Feinbau der Kristalle.

[3]) Herr Dr. Georg Sachs, Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, stand uns bei den Arbeiten in dankenswerter Weise mit seinem Rat zur Seite.

Digitized by Google

äußeren Verformung der Versuchskörper in den Vordergrund gestellt; physikalische und chemische Untersuchungen wurden vorwiegend zur besseren Begründung des geometrisch gewonnenen Befundes herangezogen.

Zu diesem Zweck erschien ein makroskopisches Verfahren angezeigt, um so mehr, als die Abmessungen der Kristalle sich zwischen 2 und 20 mm bewegen; ferner weil durch ein ausgezeichnetes Ätzverfahren sich nicht nur die Veränderung der äußeren Form der Kristalle, sondern auch alle Feinheiten ihres inneren Gefüges herausarbeiten ließen. Ein Blick auf die wiedergegebenen Abbildungen zeigt dies augenscheinlich.

Bei der Herstellung und Wiedergabe der photographischen Aufnahmen, bei denen möglichst eine und dieselbe Vergrößerung (2,3fach, für Einzelheiten bis zu 7fach) angewendet wurde, ist besonderer Wert darauf gelegt worden, daß Feinheiten, die mit dem bloßen Auge nicht erkennbar sind, bei Betrachtung mit dem Vergrößerungsglas hervortreten.

Die Erzielung räumlicher Vorstellungen und die Darstellung von Einzelheiten sind durch Skizzen angestrebt worden, die die Lage einzelner Kristalle und benachbarter Kristalle zueinander durch Darstellung im Grundriß und Profil ebenso erläutern, wie man dies bei Erläuterung geologisch-tektonischer Erscheinungen zu tun pflegt.

Des sonst üblichen mikroskopischen Beobachtungsverfahrens haben wir uns nur zur Klarstellung von Einzelheiten bedient. Jedoch wurde die Untersuchung mit Röntgenstrahlen, soweit es sich um die Feststellung von Unterschieden der Orientierung, um die Aufdeckung von inneren Spannungen des Materials und der Gleichmäßigkeit der Verformung handelte, in stärkerem Maße herangezogen.

Bei dem Studium analoger Vorgänge ist bisher zumeist der kristallographische Aufbau der Metalle gar nicht berücksichtigt worden, indem das Korn im Verhältnis zu den Gesamtabmessungen der Versuchskörper als so klein angesehen wird, daß der Körper als homogen und isotrop gelten kann, oder aber es wurde das einzelne Korn mikroskopisch beobachtet und die Eigenschaften der Aggregate als Mittelwerte der Eigenschaften der einzelnen Körner angenommen.

Durch neue Untersuchungen an Einkristallen ist schon erwiesen, daß aus den Eigenschaften isolierter Kristalle nicht ohne weiteres das Verhalten von Kristallgruppen abgeleitet werden kann[1]).

Materialbeschaffenheit und Herstellung der Proben.

Unter den von den Vereinigten Aluminiumwerken A.-G., Lautawerk, und Innwerk, Bayerische Aluminium-A.-G., zu Versuchszwecken übergebenen Walz- bzw. Drahtbarren (etwa 99,5% Al, 0,20% Si und 0,3% Fe) wurden verschiedene Drahtbarren (von 10 · 10 qcm Querschnitt und 125 cm Länge) ausgesucht, die eine besondere inhomogene Gußtextur zeigten.

Abb. 1a zeigt den Querschnitt eines Drahtbarrens des in den Handel kommenden Aluminiums, Abb. 1b den Querschnitt eines der Barren, die den Versuchen dienten.

Aus diesem Barren wurden würfelförmige Proben (von 2—3 cm Kantenlänge), und zwar aus der mittleren Zone, bestehend aus rundlichen Körnern (Kristallhaufwerk), wie aus der Randzone der vorwiegend stengelförmig gestalteten Kristalle herausgeschnitten. Außerdem wurden auch einige zusammengesetzte Stäbchen mit verschiedenen Kristallarten (10 · 2 · 2 cm) abgeschnitten.

Die Lage der Probestücke innerhalb des Gußblockes geht aus Abb. 2 hervor. Man ersieht daraus — was im vorliegenden Falle wesentlich ist —, daß die Stengelproben auf der einen Seite von der Gußwand begrenzt sind, und daß die prismatischen Stäbchen auf 2 bzw. 3 Seiten die Gußwand zur Oberfläche haben; die übrigen Begrenzungen dieser Proben und sämtliche Begrenzungen der Kernprobe sind Anschnitte.

---

[1]) M. Polanyi u. E. Schmid (Z. techn. Phys. Bd. 5, S. 580—799. 1924) haben durch Zugversuche bei Stäbchen von 2 aneinander gewachsenen Kristallen wesentliche Unterschiede gegenüber dem Verhalten eines Einkristalles festgestellt.

Digitized by Google

Diese verschieden aufgebauten Blöckchen wurden in folgender Weise kalt gewalzt:

1. Blöcke von Stengelkristallen (Randzone) mit der Längsachse der Kristalle
   parallel zur Walzrichtung,
   quer zur Walzrichtung in der Walzebene,
   quer zur Walzrichtung, senkrecht zur Walzebene.
2. Blöcke von Haufwerkkristallen (Kernzone) beliebig,
3. Stäbchen in gleicher Weise wie die Stengelkristalle.

Beim Walzen[1]) der aus verschieden gerichteten Kristallen bestehenden Stäbchen (3) gewinnt man einen Eindruck, wie sich der ganze Gußblock beim Kaltwalzen verhalten würde.

Zum Walzen wurde eine (elektrisch angetriebene) polierte Blechwalze benutzt (Länge 120 mm, Durchmesser 70 mm). Es wurde in Stichen von je 1 mm gewalzt, und zwar mit Führung, um einen gleichmäßigen Walzangriff zu gewährleisten. Es wurde streng darauf geachtet, daß bei jedem Stich die beim erstenmal den Kopf bildende Seite immer Kopfseite und die beim erstenmal die Oberfläche bildende Seite immer obere Fläche blieb (vgl. Abb. 20, S. 137).

Die Vorbereitung der Proben geschah hauptsächlich durch Bearbeitung mittels spanabhebender Werkzeuge.

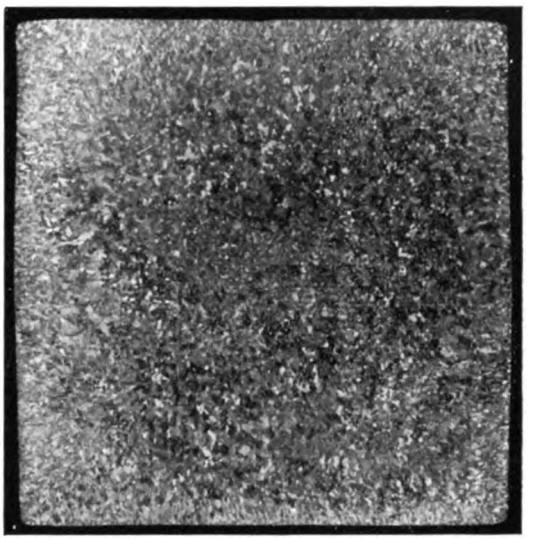


Abb. 1a. Querschnitt eines Gußblocks von Handelsaluminium. $^2/_3$ natürl. Größe.

Abb. 1b. Querschnitt eines besonders inhomogenen Gußblocks. $^2/_3$ natürl. Größe.

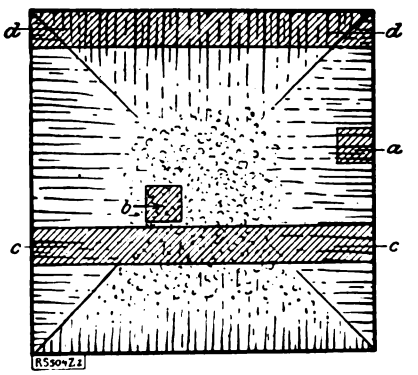


Abb. 2. Entnahmestellen der aus dem Gußblock herausgeschnittenen Proben.

a = Blöckchen der Stengel- und Keimzone,
b = Blöckchen der Kernzone (Haufwerk),
c = Stäbchen aus der Mitte,
d = Stäbchen vom Rande.

[1]) Der Metallographin Charlotte Zierold sind wir für die Mitwirkung bei unseren Arbeiten, insbesondere der Ausführung der Walzversuche, der photographischen Aufnahmen und der Auswertung der Gefügebilder, zu besonderem Dank verbunden.

Digitized by Google

Die Ätzbehandlung der Proben wurde nach Czochralski[1]) mittels Flußsäure und Salzsäure vorgenommen, wodurch trotz des Fehlens der Politur eine sehr brillante Ätzung erzielt wurde. Die Proben für mikroskopische Untersuchungen wurden mit 10proz. heißer Natronlauge geätzt. Bei der Ätzbehandlung wurde besondere Sorgfalt darauf verwandt, alles „verschmierte", die Korngrenzen und das innere Gefüge der Kristalle verhüllende Material zu beseitigen.

Die für Röntgenuntersuchungen erforderlichen Proben wurden durch vorsichtiges Abdrehen unter ständiger Wasserkühlung hergestellt. Eine weitere Oberflächenbearbeitung fand nur bei den Proben für die mikroskopische Untersuchung statt.

Zur Herstellung der Röntgenaufnahmen wurden Schliffe von 1 mm Dicke verwendet. Die Durchleuchtung geschah stets senkrecht zur Schliffebene. Als Röntgenröhre wurde für die Laueaufnahmen eine Lilienfeldröhre mit Platinantikathode benutzt, für die kombinierten Aufnahmen eine Lilienfeldröhre mit Molybdänantikathode (Röntgenapparatur Radio-Silex-Apparat von Koch & Sterzel). Die Röhre mit Molybdänantikathode sendet außer einem kontinuierlichen Spektrum starke Linien aus, welche der K-Strahlung des Molybdäns angehören. Dadurch erhält man mit einer Aufnahme zugleich ein Lauebild und ein monochromatisches Bild (Kombinationsröntgenbild), das die Vorzüge beider Verfahren vereinigt[2]).

B. Beschaffenheit des Gußmaterials.

I. Inhomogenität der Gestaltverhältnisse.

Die Abbildung einer Scheibe eines der quergeschnittenen Gußblöcke (Abb. 1 b), aus denen die für die Walzversuche ausgewählten Probestücke (Abb. 2) herausgeschnitten sind, gibt einen bezeichnenden Eindruck von der Inhomogenität des Materials in geometrischer Beziehung.

Der Gußblock gliedert sich offensichtlich in drei Zonen, eine äußerste Randzone, gebildet durch kleine Keimkristalle (Abb. 3), eine Hauptrandzone aus stengelförmigen Kristallen (Abb. 4 und 5) und einen von einem Haufwerk von Kristallen erfüllten

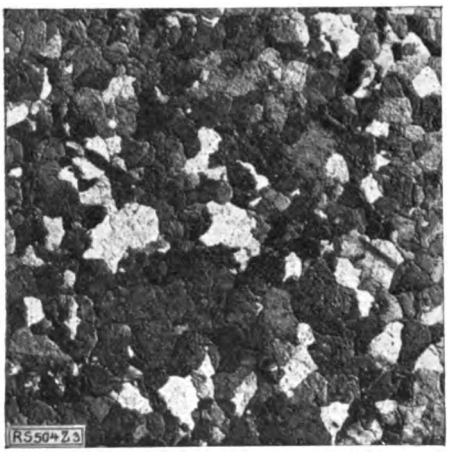


Abb. 3. Kristalle der Keimzone (Gußwand) $v = 3{,}5$.

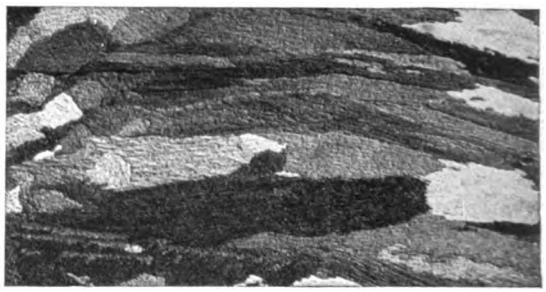


Abb. 4. Stengelkristalle (Längsschnitt) $v = 2{,}3$.

Kern (Abb. 6). Abb. 4 und 5 geben eine Vorstellung von der unterschiedlichen Form und gegenseitigen Lage von Stengelkristallen.

Die bedeutende Inhomogenität des Gefüges erscheint überraschend bei einem Material, das aus einheitlicher Schmelze erstarrt ist, vgl. Abb. 3, 4, 6.

Beim Gießen in der Praxis wirken jedoch die mannigfachen Umstände, von denen erfahrungsgemäß die Ausbildung der Kristallindividuen abhängt, in einer nur beschränkt beeinflußbaren Weise zusammen.

---

[1]) Czochralski, J.: Moderne Metallkunde. Berlin: Julius Springer 1924.

[2]) Herrn H. Ratti danken wir für die Unterstützung bei der Ausführung der Röntgenversuche.

Digitized by Google

Die Hauptfaktoren des Kristallisationsvorganges sind bekanntlich die Keimwirkung und Kristallisationsgeschwindigkeit. Diese sind bedingt durch

die Art der chemischen Zusammensetzung der Schmelze,
insbesondere der Anwesenheit von Lösungsgenossen,
die Konzentration der Schmelze,
die Druckverhältnisse,
die Verteilung der Temperatur im Innern der erstarrenden Masse und die Erstarrungszeit.

Diese hängen ab von der

Gestalt der Gußform und ihrem Material,
der Art des Gießens (aufsteigender Guß),
der absoluten Größe des Temperaturunterschiedes.

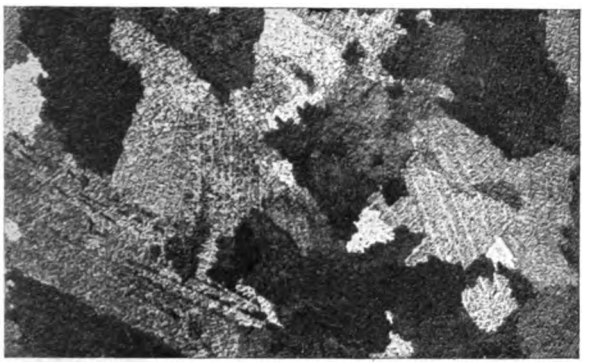


Abb. 5. Stengelkristalle (Querschnitt). v = 3,5.

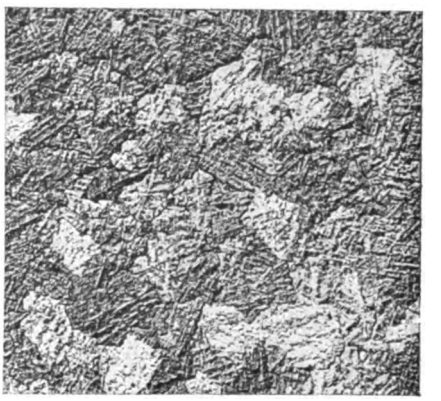


Abb. 6. Kristalle der Kernzone (Haufwerk). v = 3,5.

Es ist anzunehmen, daß sich im vorliegenden Falle zuerst die Keimschicht an den Wandungen der Gußform bildete, die durch Abschreckwirkung feinkristallin bleibt. Auf ihr lagerten sich neue Keime an, wovon durch ein Auswahlprinzip[1]) infolge des beschränkten Raumes sich nur diejenigen zu großen Kristallen auswachsen konnten, welche zufällig mit der Richtung einer verhältnismäßig großen Wachstumsgeschwindigkeit in der Richtung des Temperaturgefälles lagen und so infolge seitlicher Behinderung die Gestalt von Nadeln annehmen mußten. Die Möglichkeit der freien Entwicklung nach dem Innern des Gußblocks ist dadurch gegeben, daß dieses am längsten flüssig bleibt und sich dabei an verunreinigenden Bestandteilen anreichert.

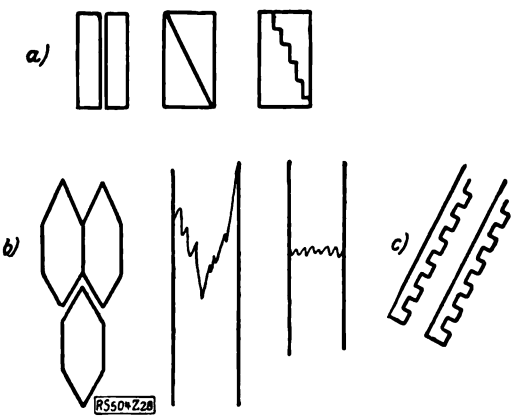


Abb. 7. Gegenseitige Lage von Kristallen.

Die Größe der Kristallnadeln hängt hiernach wesentlich mit von der Temperaturverteilung und der Kristallisationsgeschwindigkeit ab.

Im allgemeinen sind die diesbezüglichen Verhältnisse noch sehr wenig geklärt; im vorliegenden Fall ergab sich eine starke Ausbildung der Nadeln bei mittleren Abkühlungszeiten. Ein zu rasches Abschrecken verhindert die Ausbildung von Stengelkristallen; bei zu langsamer Abkühlung erreichen die Nadeln nur eine geringe Größe, da bereits die Kristallisation in der Kernzone eintritt.

[1]) Unter Berücksichtigung der einleuchtenden Erklärung, die kürzlich von R. Gross und A. Möller (Z. Phys. Bd. 19, S. 375—387. 1923) gegeben worden ist.

Digitized by Google

Aus Abb. 1 b geht hervor, daß das Versuchsmaterial, wiewohl eine deutlich abgrenzbare Einteilung in Zonen von Stengel- und Keimkristallen und von Kristallhaufwerk erkennbar ist, keineswegs ideal zu nennen ist. Denn innerhalb der einzelnen Zonen ist die Mannigfaltigkeit der Beschaffenheit und Lage der Kristalle immer noch beträchtlich, vgl. Abb. 7.

Auf die Verschiedenheit der Gestalt und Struktur der Kristalle, ihre gegenseitige Anordnung sowie ihre Lage zur Walzrichtung wird in den einzelnen Abschnitten, die ihr Verhalten bei der Verformung behandeln, eingegangen werden.

II. Inhomogenität der chemischen Beschaffenheit.

1. Unterschiedlichkeit der drei kristallographisch erkennbaren Zonen.

Die drei kristallographisch unterschiedlichen Zonen sind auch in chemischer Beziehung verschieden, insofern, als das mikroskopische Bild der Kernzone gegenüber den beiden anderen erheblich größere Mengen an $FeAl_3$ zeigt.

In Abb. 8 ist das Gefüge von Kristallen der Stengelzone (ungeätzt) wiedergegeben. Die $FeAl_3$-Kristallite sind in die Aluminiumkristalle in strich- und punktförmiger Anordnung eingelagert.

Im Vergleich hiermit ergab die mikroskopische Untersuchung eines Kristalls der Kernzone (ungeätzt) eine größere Menge von Verunreinigungen, wie Abb. 9

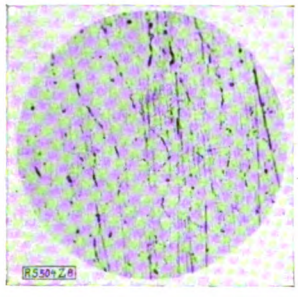


Abb. 8. Gefüge eines Kristalls der Stengelzone. Ungeätzt. 45 mal vergr. (im Original 80 mal).

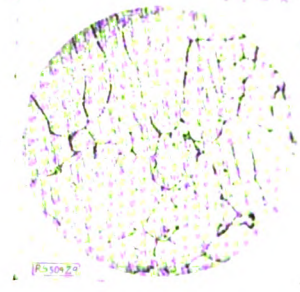


Abb. 9. Gefüge eines Kristalls der Kernzone (Haufwerk). Ungeätzt. 45 mal vergr. (im Original 80 mal.

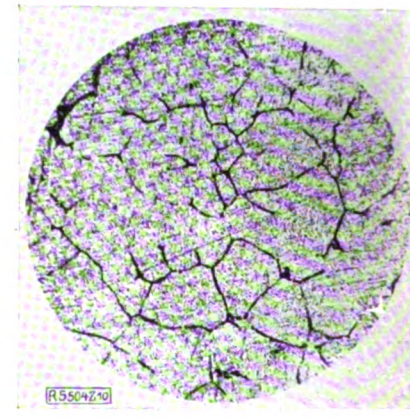


Abb. 10. Kristall der Kernzone (Haufwerk) mit erkennbaren Unterindividuen. Geätzt mit 10proz. heißer Natronlauge. $v = 53$.

erläutert. Die großen, mit bloßem Auge sichtbaren Kristalle (Abb 6) zeigten bei mikroskopischer Betrachtung anscheinend eine Teilung in Unterindividuen (Abb. 10), d. h. eine Anzahl kleiner Kristalle, die von einem Netzwerk aus $FeAl_3$ umgrenzt sind. Diese fallen jedoch nicht durch unterschiedliche Reflexion oder sonst unterschiedliches Verhalten auf, haben also eine gleiche oder nahezu gleiche Orientierung. Auch die Unterindividuen sind keine einheitlichen Kristallgebilde. Die mikroskopische Betrachtung zeigt vielmehr, daß sie aus Skelettrippen und Füllmasse bestehen.

Diese Textur deutet darauf hin, daß das thermische Gleichgewicht der betreffenden Kristallphase noch nicht erreicht ist.

Dies konnte man durch sechstägiges Glühen des Schliffes der Kernzone (Abb. 11) bei 450 bis 550° C und einstündiges Nachglühen bei 600° C beweisen. Wie Abb. 12 zeigt, ist die frühere Unterteilung der Kristalle vollständig verschwunden; immerhin sind zonenartige Partien vorhanden, die auf das Ätzmittel nicht einheitlich reagieren und wahrscheinlich erst bei noch längerem Glühen verschwinden würden. Die Verunreinigungen liegen jetzt in Form feiner Kristall-

Digitized by Google

körnchen kettenförmig um die Korngrenzen herum, besonders dicht jedoch in den Zwickeln, wo mehrere Kristalle zusammenstoßen.

Zum Teil sehen wir die Verunreinigungen als kreisförmige Nester inmitten der Kristalle eingeschlossen, die bei makroskopischer Betrachtung (Abb. 11) nach starkem Ätzen als Poren erscheinen, die durch die größere Löslichkeit der Verunreinigungen entstanden sind.

Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, daß auch bei der Rekristallisation eine Art mechanischer Trennung eintritt, indem der Kristall beim Wachsen die Verunreinigungen, solange sie fein genug sind, vor sich herschiebt. Größere Fremdpartikel bleiben als Nester. in denen sich ebenfalls Verunreinigungen anhäufen, zurück.

Es ist bezeichnend, daß diese Erscheinung auch bei gewissen Mineralien, z. B. Granat und Leuzit, beobachtet worden ist, wo sich in der Nähe des Kristallrandes regelmäßige Anhäufungen von Fremdkörpern gebildet haben. Das Fortschieben und Heben fremder Körperchen bei der Kristallisation von Mineralien ist übrigens unmittelbar beobachtet worden[1]).

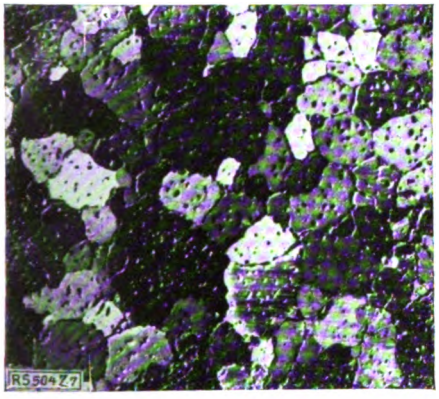


Abb. 11. Kristalle der Kernzone (Haufwerk) 6 Tage bei 450° bis 500° geglüht, 1 st bei 600° nachgeglüht. Die Nester der Verunreinigungen erscheinen makroskopisch als rundliche Poren innerhalb der Kristalle. 3,5 mal vergr.

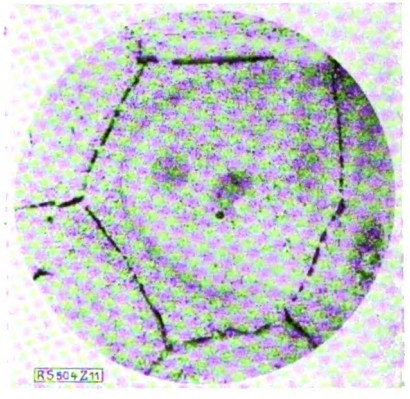


Abb. 12. Ein Kristall aus der Kernzone (Haufwerk) wie in Abb. 11 geglüht. Konzentration der Verunreinigungen längs der Kristallgrenzen, Inhomogenitätszonen in der Nähe des Randes und als Nester im Kristallinneren. Geätzt mit 10 proz. heißer Natronlauge. $v = 45$.

2. Mischkristalle und Zwischensubstanz.

Im Bereich jeder der drei verschiedenen Kristallzonen bestehen weiterhin bedeutende Inhomogenitäten der chemischen Beschaffenheit, insofern als die Kristalle Mischkristalle von Aluminium mit einem geringen Gehalt von Silizium sind und die Verunreinigungen ($FeAl_3$, Si) sich hauptsächlich zwischen den Korngrenzen als „Zwischensubstanz" anhäufen[2]).

Die Anhäufung der Verunreinigungen bedingt auch die erhöhte Löslichkeit der Korngrenzenmasse, die in Abb. 3 (Keimschicht) und Abb. 4 (stengelige Kristalle), besonders auffällt. Es sind durch das Ätzmittel zum Teil feine Furchen und Kanäle längs der Korngrenzen herausgelöst worden. Durch starkes Ätzen gelingt es sogar, die Kristalle reliefartig herauszuarbeiten.

3. Inhomogenität des Korns der Mischkristalle.

Die Mischkristalle selbst sind bekanntlich im Gußzustand nicht homogen. Diese Inhomogenität des Korns wird möglicherweise noch dadurch verstärkt, daß die Mischkristalle beim

[1]) Becker und Day: Proc. Washington Acad. of Science Bd. 8, S. 283. 1905.
[2]) Czochralski, J.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 162—174. 1924.

Digitized by Google

Erkalten wahrscheinlich Si-Kristalle ausscheiden, die sich, in äußerst feiner Verteilung orientiert, in die Al-Mischkristalle einlagern[1]). Hierauf dürfte wohl die besonders in Abb. 4, 5 und 6 hervortretende innere Gliederung (dendritischer Aufbau) zurückzuführen sein.

Man erkennt bei den geätzten Anschnitten der Kristalle eine Gliederung in parallele Systeme von Längs- und Querrippen neben einer Füllmasse, über deren chemische Zusammensetzung nichts Näheres bekannt ist.

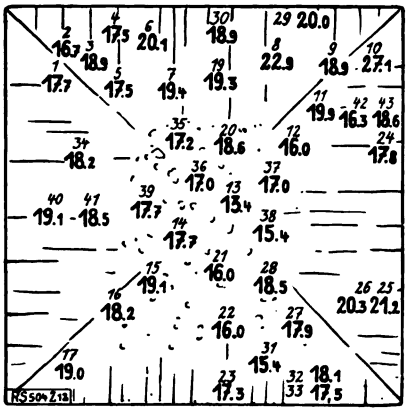


Abb. 13. Lage der Prüfstellen im Gußblock (vgl. Abb. 1 b) für Brinell-Härteprüfung.

Auch diese chemische Inhomogenität der Kristalle bedingt eine verschieden starke Löslichkeit beim Ätzen, und zwar lösen sich die Rippen als die vermutlich reinsten Kristallteile am wenigsten auf.

III. Physikalische Inhomogenität der drei kristallographisch verschiedenen Zonen.

Die physikalische Beschaffenheit des Gußmaterials wurde zwecks Ermittlung von Gußspannungen in den drei kristallographisch verschiedenen Zonen durch Feststellung der Härte und durch Aufnahme von Röntgenbildern untersucht.

1. Brinell-Härte.

Die Brinell-Härte (Belastung 15,6 kg, Kugeldurchmesser 2,5 mm, Belastungsdauer 30 sk) wurde an einer entsprechend Abb. 1 b beschaffenen Platte bestimmt, die in 3 mm Dicke aus dem Gußblock herausgeschnitten, gehobelt und geätzt wurde.

Über die Lage der Kugeleindrücke gibt Abb. 13 Auskunft. Die Werte der Brinell-Härten sind in Zahlentafel 1 angegeben.

Es wurden nur solche Kristalle ausgewählt, deren Breite so groß war, daß der Kugeleindruck genügend weit vom Kristallrand entfernt blieb.

Zahlentafel 1. Brinell-Härten (zu Abb. 13).

Nr.	Kristallhaufwerk (Kernzone)	Nr.	Kristallstengel	Nr.	Kristallkeimzone
35	17,2	2	16,7	29	20,0
20	18,6	3	18,9	18	20,4
12	16,0	4	17,5	25	21,2
36	17,0	5	17,5	43	18,6
37	18,2	6	20,1	—	—
39	17,7	19	19,3	—	—
13	13,4	30	18,9	—	—
14	17,7	8	22,9	—	—
38	15,4	9	18,9	—	—
21	16,0	16	17,9	—	—
—	—	27	18,5	—	—
—	—	34	18,2	—	—
—	—	40	19,1	—	—
—	—	41	18,5	—	—
Mittel:	16,5		18,8		20,0

[1]) Hanson, D. u. M. L. V. Gayler: Journ. Inst. of Met. (II) Bd. 26, S. 321—329. 1921.

Digitized by Google

Die größte Härte weisen, wohl infolge ihrer erheblichen Vorverfestigung, die Kristalle der Randzone auf. Die Kristallstengel zeigen eine durchschnittlich um 6% geringere Härte. Die Härte der Kristalle der Kernzone ist i. M. um 17,5% niedriger als die der Randzone und um 13% niedriger als der Stengel, was einer geringeren Dichte der Kernzone entsprechen dürfte.

2. Gußspannungen.

Die Untersuchung der verschiedenartigen Kristalle durch Röntgenaufnahmen und die Anwendung von Wärmebehandlung ergaben, daß in der Keimzone, also der äußersten, unmittelbar an die Wandungen der kalten Gußform angrenzenden Kristallschicht sehr erhebliche, hingegen in der Zone der Stengelkristalle und des Haufwerks viel geringere Gußspannungen herrschen. Das erklärt sich dadurch, daß die Kristalle der Stengel- und Kernzone im Verhältnis zur Keimschicht viel langsamer kristallisiert sind, so daß sich die Spannungen bei höherer Temperatur größtenteils ausgleichen konnten.

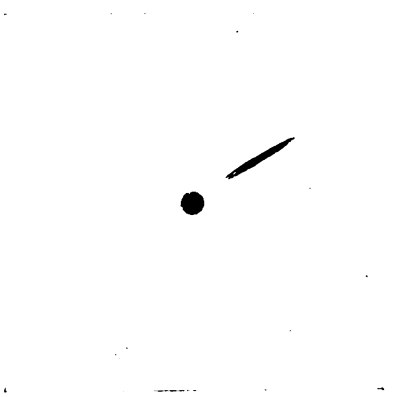


Abb. 14. Keimschicht im Gußzustand. Starker Asterismus im Lauebild als Kennzeichen von Verkrümmungen der Gitterteile infolge von Gußspannungen.

Abb. 15. Stengelkristall im Gußzustand. Durchleuchtung senkrecht zur Stengelachse. Interferenzpunkte nur wenig verzerrt; Kennzeichen geringer Verkrümmungen der Gitterteile.

Abb. 14 und 17 der Keimschicht zeigen, da infolge der erheblichen Größe der Kriställchen nur etwa 3—8 davon zugleich vom Primärstrahl getroffen wurden, durch Überlagerung der entsprechenden Lauebilder nicht das Bild einer feinkristallinen Probe (nach außen abklingender Schwärzungshof), sondern eine beschränkte Anzahl Interferenzflecken.

Die Untersuchung der verschiedenen Zonen durch Röntgenverfahren hatte im einzelnen folgendes Ergebnis:

Das Lauebild der dünnen Keimschicht (Abb. 14) weist einen starken Asterismus der Interferenzpunkte auf, als Zeichen starker Spannungen, die nicht nur makroskopische Verkrümmungen der Kristallteile, sondern auch innere Formänderungen bewirkt haben.

Die Lauediagramme von Stengelkristallen und Kristallen der Kernzone zeigen dagegen weniger starke Asterismusstreifen als Folge geringerer Gußspannungen an, vgl. Abb. 15 und 16.

Die Untersuchung des Stengelkristalles fand bei einem Individuum von etwa 2 mm Durchmesser statt, von dem ein Querschnitt von 1 mm Dicke hergestellt worden war. Die Durchleuchtung geschah an verschiedenen Stellen, mit polychromatischem Röntgenlicht.

Daß diese Asterismuserscheinungen nicht etwa durch das Herausarbeiten der Probe entstanden sind, wurde dadurch bewiesen, daß die Oberflächenschicht durch starkes Ätzen (rd. 100% Dickenabnahme) abgelöst wurde. Hierbei zeigte sich außer einem stärkeren Angriff längs der Korngrenzen eine beträchtliche

Digitized by Google

Auflösung der Füllmasse zwischen den Rippen des Skelettes, vgl. S. 134. Infolge der nunmehr verschiedenen Dicke der reflektierenden Kristallschichten unterteilen sich dann im Röntgenbild die Interferenzflecke entsprechend den Rippensystemen. Die Orientierung der einzelnen Rippen ist etwas verschieden, da die Probe beim Ätzen ein wenig verbogen wurde.

Durch nachträgliche Wärmebehandlung ließen sich bei den Keimkristallen die Gußspannungen fast völlig beseitigen.

Abb. 16. Stengelkristall, stark geätzt. Interferenzflecke nur schwach verzerrt. Unterteilung in hakenförmige Striche infolge Herauslösens der Füllmasse zwischen den Rippen des Kristallskelettes.

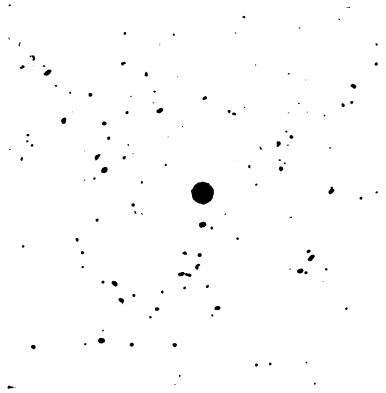


Abb. 17. Keimschicht, geglüht (1 st bei 550°). Scharfe Interferenzpunkte als Zeichen der durch Rekristallisation aufgehobenen Verkrümmungen der Kristalle.

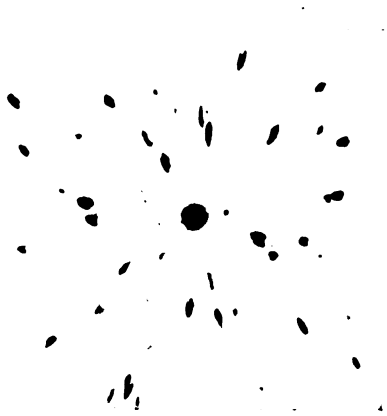


Abb. 18. Stengelkristall, wie in Abb. 14 geglüht (1 st bei 550°). Verzerrung der Interferenzflecke noch vorhanden, beginnende Ausheilung der Kristalle unter Beseitigung der Gußspannungen.

Abb. 19. Stengelkristall, geglüht (2 mal 2 st bei 550°). Durchleuchtung senkrecht zur Stengelachse. Fast normale Interferenzflecke durch Ausheilung der Kristalle. Gußspannungen nahezu verschwunden.

Die Wärmebehandlung eines Probeblättchens der Keimzone erfolgte durch Glühen bei 550° während 1 st. Das Blättchen warf sich besonders am Rande stark; die makroskopische Beobachtung, wie auch das Röntgendiagramm (vgl. Abb. 17) erwiesen, daß eine vollständige Rekristallisation eingetreten war, die sich durch Kornzerfall und Verschwinden des Asterismus kennzeichnet. Während in diesem Falle der kritische Verformungsgrad längst überschritten war, scheint dies bei den Stengelkristallen nicht der Fall gewesen zu sein.

Die Proben von Stengelkristallen (Abb. 18 und 19) dagegen zeigten bei gleicher Behandlung keine merkliche Rekristallisation[1]), wohl aber eine Ausheilung der Kristalle, wie man

[1]) Nach H. C. H. Carpenter und C. F. Elam (Proc. of the roy. soc. of London, Bd. 107 A, S. 171/180. 1925) führt Glühen von gedehnten Al-Kristallen bei 550° (16 st) oder 600° (2 st) nur dann zur Rekristalli-

Digitized by Google

bei einem Vergleich der Photogramme daran erkennt, daß keine neuen Interferenzpunkte auftreten, sondern daß nur eine geringe Verschärfung der alten Interferenzpunkte infolge Verminderung der am stärksten verkrümmten Gitterbereiche eingetreten ist[1]).

Diese Verquickung von makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung mit der Röntgenuntersuchung liefert somit ein anschauliches Bild der physikalisch-chemischen Beschaffenheit des Gußmaterials und zeigt dessen (für die Versuchszwecke erforderliche) Inhomogenität mit aller Klarheit.

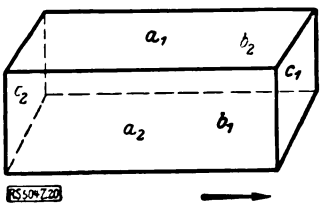


Abb. 20. Flächen des Versuchsblockes. a_1 = obere, a_2 = untere Walzfläche, b_1 = vordere, b_2 = hintere Seitenfläche, c_1 = Gußfläche, c_2 = Schnittfläche.

C. Inhomogenes Verhalten der Gesamt-Probekörper.

I. Überblick über die Abbildungen.

Die in der Arbeit[2]) wiedergegebenen Abbildungen von bezeichnenden photographischen Aufnahmen der Oberflächen der gewalzten Blöcke und Stäbchen (Bezeichnungen der Flächen vgl. Abb. 20) sind so zusammengestellt, daß man einen Überblick über das Verhalten des Gesamtblockes und auch der ihn aufbauenden Kristalle vom ersten bis zum letzten Stich erhält.

Bei den Untersuchungen des Verhaltens der verschiedenartigen Blöckchen erscheint nur das Verhalten der ideal gelagerten Kristalle und Kristallgruppen von Belang.

Wir bezeichnen daher jeweils das gesamte Blöckchen nach der Art und Lage dieser ideal gelagerten Kristalle.

Es bedeuten:

Längskristallblöckchen *L* Blöckchen von Stengel- bzw. Keimkristallen, deren ideal gelagerte Kristalle mit der Längsachse	in der Walzebene und in der Walzrichtung liegen.
Querkristallblöckchen *Q* Blöckchen von Stengel- bzw. Keimkristallen, deren ideal gelagerte Kristalle mit der Längsachse	in der Walzebene und parallel zur Walzenachse liegen.
Vertikalkristallblöckchen *V* Blöckchen von Stengel- bzw. Keimkristallen, deren ideal gelagerte Kristalle mit der Längsachse	senkrecht zur Walzebene stehen
Kernzonenkristallblöckchen *K* Blöckchen von Kristallen der Kernzone, die	in beliebiger Richtung zur Walzebene und Walzrichtung liegen.

Die prismatischen Stäbchen sind aus zwei oder drei verschiedenen Arten dieser Kristalle zusammengesetzt und erhalten dementsprechend die Bezeichnung: Zusammengesetzte Stäbchen. $L+Q$, $L+V$, $L+K$, $Q+V$, $Q+K$, $V+K$.

Von diesen 6 Kombinationen waren nur drei ($L+Q$, $L+V$, $L+K$) für die Ausführung der Walzversuche brauchbar.

An den Ecken stoßen die Kristalle längs Ebenen aufeinander, die unter 45° zur Achse des Stäbchens (Diagonalebenen) geneigt sind. Sie sind an der Berührungsstelle entweder unmittelbar miteinander verzahnt oder mittels eines diagonal gelagerten — von der Ecke des Gußblockes radial gegen die Mitte vorgewachsenen — Kristalles (Diagonalkristall *D*) verbunden.

---

sation, wenn die Dehnung 7% überschreitet. Dieser Wert liegt weit oberhalb des Wertes 1,5%, bei welchem ein feinkörniges Kristallhaufwerk bei gleicher Wärmebehandlung rekristallisiert.

[1]) Vgl. Schiebold, E.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 417/25, 462/81. 1924.

[2]) Der Raumersparnis halber ist nur eine Auswahl besonders bezeichnender Abbildungen wiedergegeben.

Digitized by Google

II. Ungleichartiges Verhalten der verschiedenen Blockzonen.

a) Geometrische Beobachtungen.

Die äußere Formänderung der verschiedenen Blöckchen beim Walzen vollzieht sich trotz der verschiedenartigen Ausbildung der Kristalle (Längskristall L, Querkristall Q, Vertikalkristall V, Kernzonenkristall K) und ihrer unterschiedlichen Lage zur Walzebene und Walzrichtung verhältnismäßig gleichartig (vgl. Schema Abb. 21).

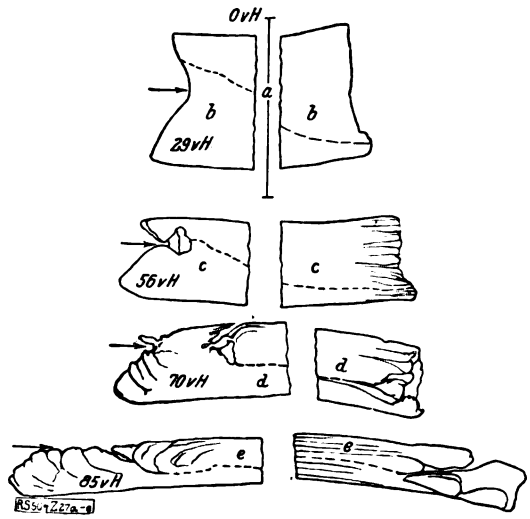


Abb. 21. Stärkere Längung der von den Walzen unmittelbar angegriffenen Teile des Blöckchens (obere und untere Walzfläche) gegenüber dem mittleren Teil (Einstülpung). Diagonaler Verlauf der Zone der Einstülpung (— —) zur Walzebene.
a = 0% Höhe des Ausgangs-Probekörpers.
b = 29% des Ausgangs-Probekörpers.
c = 56%, beginnende Überlappung am Schnittende.
d = 70%, Überlappung auch am Gußende unter Ausquetschung eines linsenförmigen Metallwulstes.
e = 85%, vollendete Lagenbildung.

Dies dürfte an der Eigentümlichkeit der Walzbeanspruchung, die bekanntlich als eine Verquickung von Druck- und Reibungskräften angesehen werden kann, liegen.

Die Formänderung der Probekörper, soweit sie von der Art des Walzens abhängt, dürfte insbesondere dadurch bedingt sein, daß der verwendete Walzen-

Abb. 22. Beginn der Lagenbildung; Keimkristalle z. T. keilförmig heraustretend.

durchmesser (70 mm) nur schwache Stiche zuließ, das Material sich infolgedessen hauptsächlich in den Außenschichten verschoben hat, da die Oberflächenreibung im Verhältnis zum Walzdruck verhältnismäßig groß ist.

In allen Fällen werden die von den Walzen unmittelbar angegriffenen Schichten der Probekörper in weit stärkerem Maße verformt als die mittlere Zone, die eine viel geringere Dehnung erleidet. Die sich dadurch ergebende Einkerbung der Seitenflächen tritt nicht genau in der Mitte auf. Sie liegt vielmehr am Gußende (c_2) in der Nähe der unteren und am gegenüberliegenden Ende (c_1) in der Nähe der oberen Walzfläche (Abb. 22). Die Einkerbung verläuft daher, wie an der vorderen (b_1) und hinteren (b_2) Seitenfläche feststellbar ist, diagonal zur Walzebene und stellt sich im Verlauf des Walzvorganges mehr und mehr parallel zu dieser ein (Abb. 22, 23 und 24).

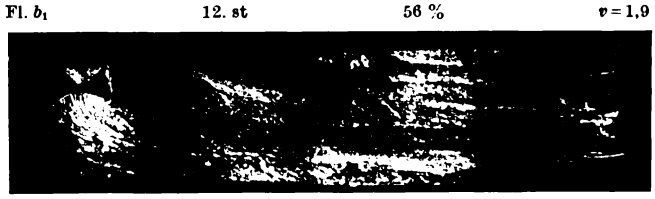


Abb. 23. Ungleiche Verschiebung einzelner Kristalle; Schleppung an den Korngrenzen.

Aus der graphischen Aufzeichnung (Kurven Abb. 25) ersieht man, wie die Einstülpung im Verlauf des Walzens fortschreitet.

Digitized by Google

Die beiden Randschichten verhalten sich etwas verschieden, die untere erlangt eine größere Dehnung, die im Mittel 50% mehr als die der oberen ausmacht und bei den höchsten Walzgraden auf etwa 5% heruntersinkt.

Fl. b_1 14. st 65 % $v = 2{,}9$

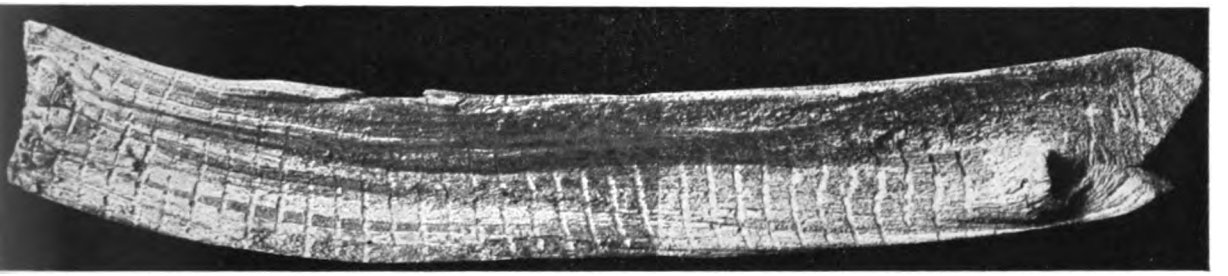


Abb. 24. Unterschiedliche Verschiebung der Kristalle; z. T. Korngrenzen-Gleitflächen. Wölbung mancher Stengel-Kristalle.

Das Zurückbleiben der Metallmasse in der mittleren Zone des Blockes ist an der Schnittfläche (Ende c_2) des Blockes um ein Vielfaches größer als am Kopfende (c_1) und nimmt im Verlaufe des Walzens zu (Abb. 22, 23, 24, 27a) und führt schließlich zu einer Überfaltung am Fußende, wobei die innen liegende Metallmasse herausgequetscht wird. Bei den höchsten Walzgraden tritt eine Vereinigung der beiden Teile ein, doch ohne daß sie sich miteinander verschweißen. Es geht dies u. a. daraus hervor, daß das Material beim Ätzen leicht wieder aufblättert.

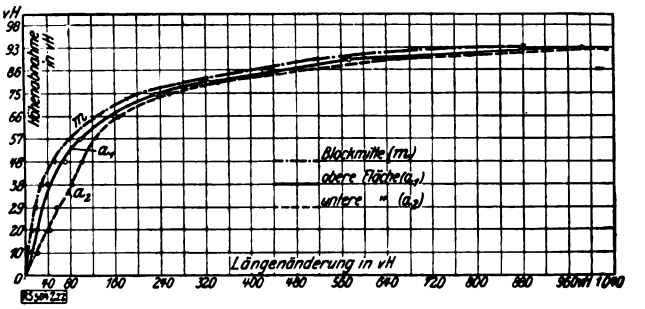


Abb. 25. Unterschiedliche Längung der von den Walzen unmittelbar angegriffenen Blockteile (obere und untere Walzfläche) gegenüber dem mittleren Teil des Blöckchens.
a_1 = obere Walzfläche.
a_2 = untere Walzfläche.
m = mittlerer Teil.

Die Dehnung der Probekörper in der Länge und Breite erfolgt nicht gleichmäßig für alle Flächenteile. Vielmehr eilen die mittleren Partien gegenüber den Ecken etwas vor (vgl. Abb. 28a und b).

Die ungleichmäßige Breitung ist aus den Abb. 29, 30 und 31, die ungleichmäßige Längung aus Abb. 32 und 33 zu ersehen.

Fl. a_1 17. st 86 % $v = 1{,}9$

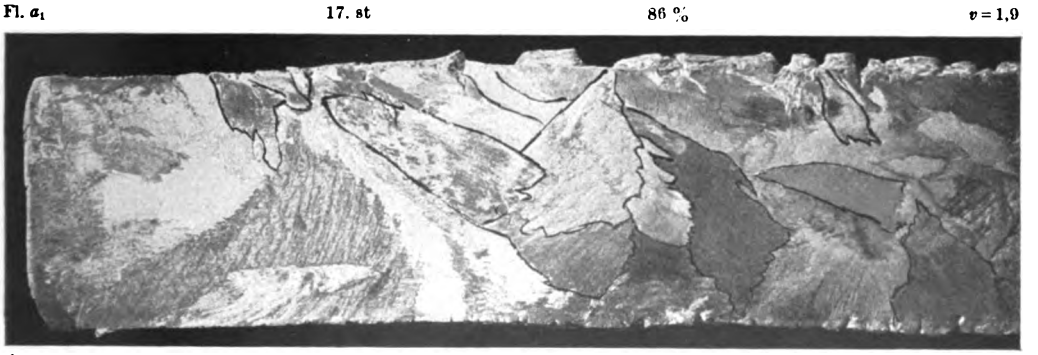


Abb. 26a. Aufspleißung und Zerteilung der Längsrippen bei dem großen Kristall links. Eingerissene Randzonen.

Digitized by Google

Fl. a_1 17. st 86 % $v = 29$

Abb. 26 b. Ausschnitt aus Abb. 26 a. Verzahnung, Aufblätterung von Kristallen.

Fl. b_1 5. st 35 % $v = 1{,}9$

Abb. 27 a

Fl. b_1 11. st 59 % $v = 1{,}9$

Abb. 27 b

Abb. 27 a und b. (Schnittseite Stengel-Kristalle.) Lagenbildung. Wulstförmiges Vorschieben des verzahnten Kristalls. (Mit * bez.)

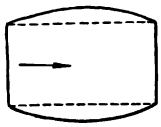


Abb. 28 a. Stärkere Breitung der mittleren Partie der oberen bzw. unteren Walzfläche bei Beginn der Verformung.

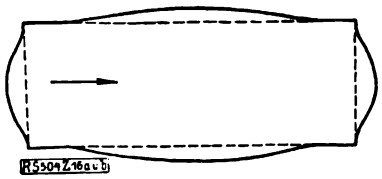


Abb. 28 b. Stärkere Längung der mittleren Partie in späteren Walzstadien.

Obere und untere Walzfläche pflegen sich nicht längs derselben Achsen zu dehnen; sie verschieben sich vielmehr in der Regel scherenförmig gegeneinander, meist mit exzentrischer Drehachse (Abbildung 34).

Fl. a_1 6. st 29 % $v = 1{,}9$

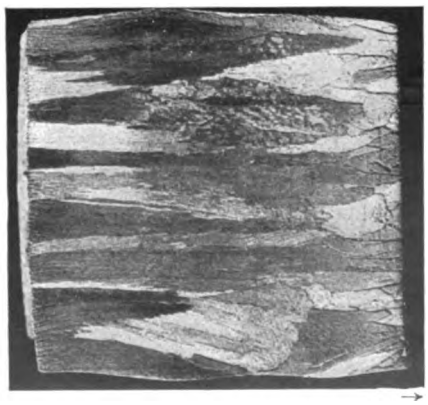


Abb. 29. Ungleiche Verschiebung einzelner Kristalle; Schleppung an den Korngrenzen.

Fl. a_1 12. st 50 % $v = 2.1$

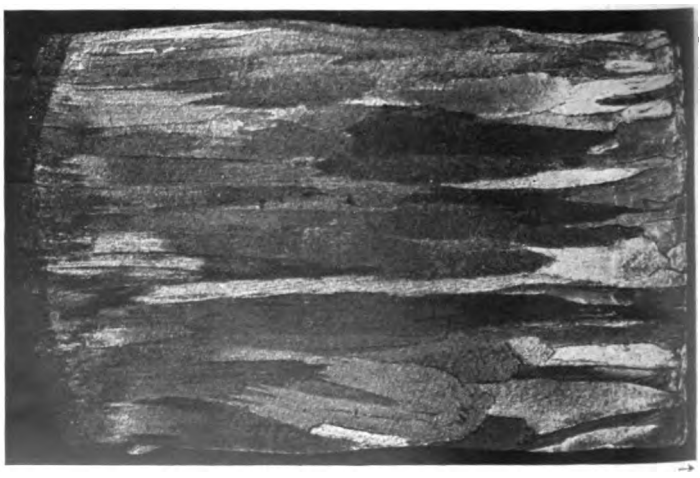


Abb. 30. Einstellung des Kristallskelettes in die Walzrichtung. Korngrenzen-Trennungsfugen.

Digitized by Google

Dieser Vorgang ist wohl nicht von allgemeiner, grundsätzlicher Bedeutung. Er scheint im vorliegenden Falle dadurch verursacht zu sein, daß die Höhe des Probekörpers fast ebenso groß ist wie seine Breite. Infolgedessen können insbesondere bei einer geringen Schrägstellung der Walzachsen, die sich nicht immer ganz vermeiden läßt, die Seitenflächen leicht ausknicken.

Damit steht im Einklang, daß die Erscheinung mit der im weiteren Verlauf des Walzens fortschreitenden Abnahme der Höhe zugunsten einer parallelen Einstellung der oberen und unteren Walzfläche zueinander fast völlig verschwindet.

Fl. a_1 8. st 45 % $v = 1{,}9$

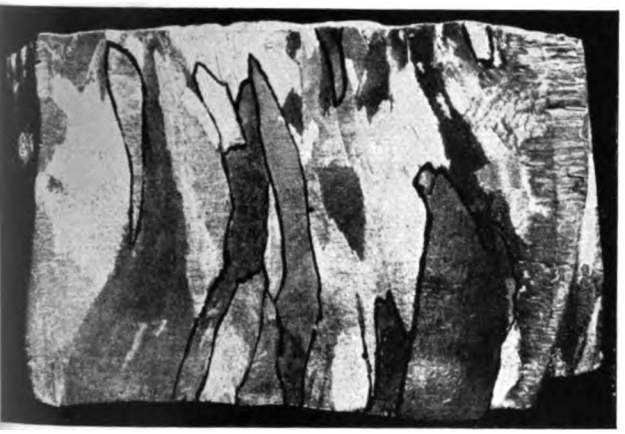


Abb. 31. Breitung der Kristalle unter Verbreiterung der Abstände der Längsrippen.

Fl. a_1 c_2 17. st 79 % $v = 3{,}5$

Abb. 32. Fächerförmige Breitung der Kristalle unter Aufspleißung der Längsrippen. Diagonalstellung der Querrippen. Voreilen des Korninnern.

Fl. q_1 19. st 94,2 % $v = 0{,}8$

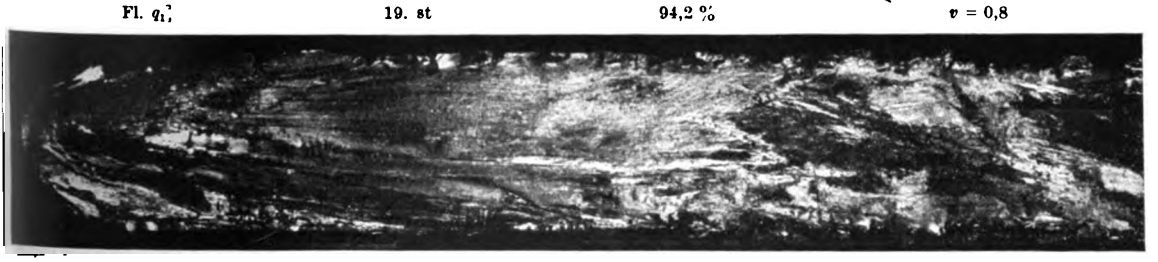


Abb. 33. Stark verzahnte Kristalle. Schwache Reflexmaxima. Eingerissene Randzone.

b) Röntgen- und Rekristallisationsbeobachtungen.

Röntgen- und Rekristallisationsbeobachtungen, die an anderen, in gleicher Weise behandelten und für die Röntgenaufnahmen zerschnittenen Blöckchen vorgenommen wurden, geben einige Aufklärung über die Vorgänge im Innern.

Die Röntgenuntersuchung ergab, daß die Umformung des Materials von außen nach innen im Verlauf des Walzvorganges fortschreitet. Dazu wurden Blättchen von

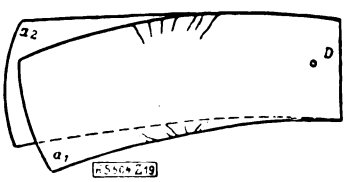


Abb. 34. Scherenförmiges Übergreifen der oberen Walzfläche (a 1) über die untere (a 2) unter Drehung um den exzentrisch liegenden Punkt D. — Brucherscheinungen in der Mitte der Fläche.

Digitized by Google

$^1/_2$ mm Dicke aus der Mitte besonders gewalzter Blöckchen (mit *L*-, *Q*-, *V*- und K-Kristallen) parallel (Längsschliffe von *V*-Kristallen Abb. 35 b) und senkrecht (Querschliff von V-Kristallen Abb. 35 a) zur Walzrichtung herausgeschnitten und an den mit × bezeichneten Stellen durchleuchtet.

Abb. 36 a und 36 b zeigen Lauebilder der Außen- und Innenschicht eines *L*-Kristallblöckchens beim Walzgrade von 47% (10. Stich). Die erstere zeigt eine deutliche Symmetrie der Asterismusfigur als Folge der nahezu vollständig erreichten Walztextur. Abb. 36 b ist dagegen noch deutlich unsymmetrisch und zeigt eine große Streuung, weil die Kristalle noch nicht vollkommen orientiert liegen.

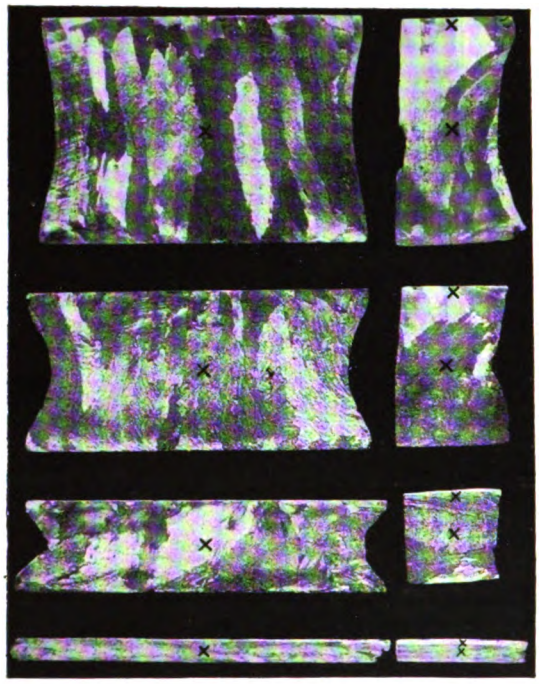


Abb. 35 a. Abb. 35 b.

Abb. 35. Plättchen ($^1/_2$ mm dick), herausgeschnitten aus einem besonders gewalzten Blöckchen mit Vertikalkristallen, von denen an den mit × bezeichneten Stellen Röntgenaufnahmen hergestellt wurden.
a) Querschnitt parallel c_1 und c_2 (Abb. 20) in der Blockmitte.
b) Teilstück eines Längsschliffes parallel b_1 und b_2 (Abb. 20) durch die Blockmitte. (Stelle am Kopfende).

Abb. 36 a.

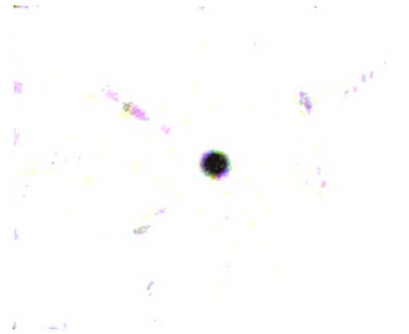


Abb. 36 b.

Abb. 36 a und 36 b. Lauebild (Längsschliff) aus einem Längskristallblöckchen, 40% Verformung.
Abb. 36 a. Stelle am Rand des Schliffs. — Nahezu symmetrische Asterismusfigur als Kennzeichen einer annähernd erreichten Walzstruktur.
Abb. 36 b. Stelle in der Mitte des Schliffs. — Unsymmetrische Asterismusstreifen als Kennzeichen der durch die Walzbeanspruchung verursachten Krümmungen und einer noch nicht erreichten Walzstruktur.

Rekristallisationsversuche (Glühen bei 550° je 1 St. lang) ergaben bei den ersten Stichen, daß nur die von den Walzen unmittelbar betroffenen Schichten (etwa 1 mm dick) rekristallisiert waren.

Bei einem Verformungsgrad von 16,5% tritt dagegen bei der gleichen Wärmebehandlung eine Rekristallisation des gesamten Blockes ein, wobei jedoch eine etwa 1 mm tiefe Schicht an den Randzonen sehr feinkörnig ist.

Da nach dem Rekristallisationsschaubild die Rekristallisation um so eher eintritt und ein um so feineres Korn entsteht, je stärker die betreffenden Metallteile vorher verformt worden

Digitized by Google

waren, so ist aus diesen Tatsachen zu schließen, daß die Randzonen stärker als die mittlere Zone umgeformt sind.

III. Ungleichmäßige Höhenabnahme, Längung und Breitung der Walzflächen.

Die Längung und Breitung der Walzflächen[1]) der Einzelprobekörper beim Walzen (19 bis 24 Stiche von je 1 mm Höhenabnahme) im Endergebnis gehen aus den Zahlenangaben der Zahlentafel 2 hervor.

Über den Verlauf der Längung und Breitung im einzelnen geben die Kurven Abb. 37 bis 40 Aufschluß.

Als Koordinaten sind nicht die genannten Größen selbst, sondern die Logarithmen aufgetragen, da man so unmittelbar eine Übersicht über das Verhalten im Bereich der gesamten Formänderung erhält, die in allen Teilen gleich genau ist.

Zusammenfassend ergibt sich aus den zeichnerischen Darstellungen folgendes:

Im ersten Stadium der Formänderung verläuft die Längung und Breitung der verschiedenartigen Kristalle (*L*, *Q*, *V*, *D*) fast proportional und die Formänderungen addieren sich annähernd. Im zweiten und dritten Stadium hingegen breitet der zusammengesetzte Gesamtkörper anders als seine einzelnen Teile.

Eine annähernd gleichmäßige Längung und Breitung tritt nur bei den Längskristallblöckchen und bei den Blöckchen der Kernzone ein, vgl. Abb. 37 und 38. Die Querkristallblöckchen hingegen breiten verhältnismäßig viel stärker. Die stärkste Breitung tritt bei der Probe ein, deren Stengelkristalle senkrecht zur Walzebene stehen; hier treten auch am ehesten interkristalline Brüche und Risse auf.

Die Formänderung scheint im übrigen nicht stetig, sondern absatzweise vor sich zu gehen. Es lassen sich drei Abschnitte unterscheiden, die sowohl makroskopisch erkennbar, als auch durch Knickstellen im Kurvenlauf ausgezeichnet sind.

Zahlentafel 2.

Höhenabnahme, Längung und Breitung der Walzflächen der verschiedenen Probekörper im Endzustand.

	L		*Q*		*V*		*K*	
	in 22 Stichen	%	in 20 Stichen	%	in 25 Stichen	%	in 21 Stichen	%
	von		von		von		von	
Höhenabnahme	21,9 auf 0,3	98,2	22,2 auf 0,3	98,6	25,5 auf 0,4	98,5	22,3 auf 0,3	98,8
Längenzunahme	20,5 auf 1130,0	5400,0	24,3 auf 1193,0	4800,0	22,4 auf 1045,0	4570,0	26,5 auf 1585,0	5880,0
Breitenzunahme	24,4 auf 27,5	12,3	24,1 auf 28,8	19,6	19,2 auf 28,3	47,5	24,4 auf 30,0	22,9

L = Längskristallblöckchen, *Q* = Querkristallblöckchen, *V* = Vertikalkristallblöckchen, *K* = Kernzonenkristallblöckchen, *D* = Diagonale Grenzkristalle.

	L + *K*		*L* + *V* + *D*		*L* + *Q* + *D*	
	in 16 Stichen	%	in 21 Stichen	%	in 21 Stichen	%
	von		von		von	
Höhenabnahme	20,7 auf 0,3	98,5	20,6 auf 0,4	98,3	20,8 auf 0,4	98,2
Längenzunahme	98,2 auf 5295,0	5285,0	98,2 auf 3821,0	3790,0	98,3 auf 4315,0	4310,0
Breitenzunahme	20,7 auf 22,0	6,0	20,8 auf 26,5	27,3	20,7 auf 25,1	25,3

[1]) Es wurden nur die Abmessungen der äußersten Walzflächen ermittelt.

Digitized by Google

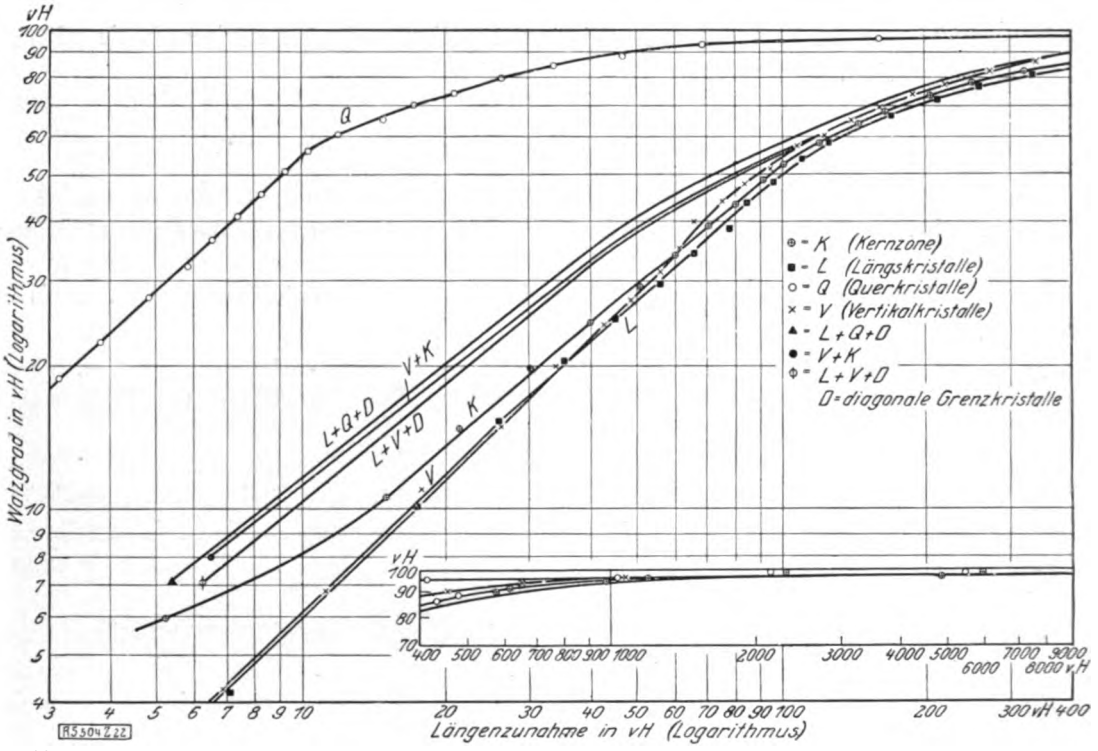


Abb. 37. Abhängigkeit der Längenänderung verschiedenartiger Blöckchen und zusammengesetzter Stäbchen vom Walzgrad.
L Längskristallblöckchen. *Q* Querkristallblöckchen. *V* Vertikalkristallblöckchen.
K Kernzonenkristallblöckchen. *D* Diagonale Grenzkristalle.
L + Q + D, *V + K*, *L + V + D* } Kristall-Aggregate der zusammengesetzten Stäbchen.

Der erste Abschnitt reicht bis zu einem Walzgrade von etwa 50%. Bis dahin ist sowohl die Längung als auch die Breitung angenähert proportional zur Höhenabnahme, vgl. Abb. 37 und 38.

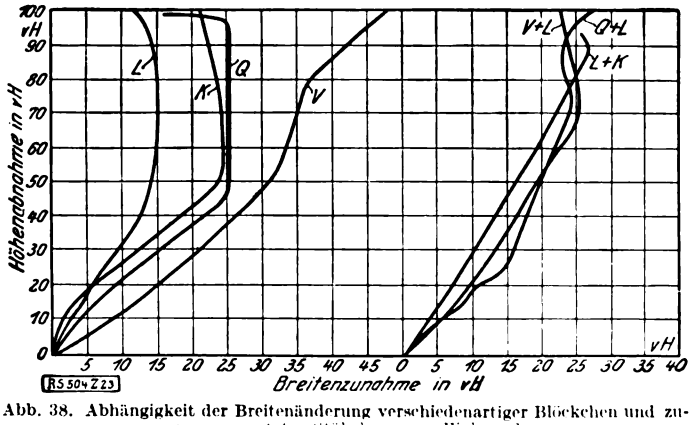


Abb. 38. Abhängigkeit der Breitenänderung verschiedenartiger Blöckchen und zusammengesetzter Stäbchen vom Walzgrad.
L Längskristallblöckchen. *V* Vertikalkristallblöckchen.
Q Querkristallblöckchen. *K* Kernzonenkristallblöckchen.
L + Q + D, *L + K*, *L + V + D* } Kristall-Aggregate der zusammengesetzten Stäbchen.

Von da ab eilt die Längung schnell voran, während die Breite fast unverändert bleibt. Selbst bei den sonst so stetig reagierenden Blöckchen der Kernzone tritt — makroskopisch erkennbar — gegen Ende des ersten Abschnitts plötzlich eine Zerteilung benachbarter Kristallindividuen ein.

Bei etwa 90% Verformung liegt ein zweiter kritischer Verformungsgrad. Von da ab geht die Längenzunahme fast ruckweise vor sich, während die Breite ständig abnimmt.

Die hier mitgeteilten Kurven und Zahlenangaben decken zwar offenbar auch in quantitativer Hinsicht eine Beziehung zwischen Walzgrad, Höhenabnahme, Längung und Breitung auf. Inwieweit ihnen aber eine allgemeine Bedeutung für die

Digitized by Google

Gesetzmäßigkeiten des Walzvorganges beizumessen ist, wagen wir nicht zu entscheiden, da das bisherige Versuchsmaterial noch nicht ausreicht.

Für den Fall, daß Einzelheiten interessieren, sei folgende besondere Deutung der Kurven aus Abb. 37 und 38 mitgeteilt.

Die Proben *K*, *L*, *V* verhalten sich bezüglich der Längung im allgemeinen sehr ähnlich.

Unterschiede ergeben sich im ersten Stadium der Verformung hauptsächlich zwischen den Proben *L* und *V* gegenüber dem Verhalten der Probe *K*, bei der die Längenänderung nur etwa halb so groß ist wie bei den beiden anderen Proben.

Die Probe *Q* erleidet dagegen bis zum Walzgrad von 60% nur eine sehr geringe Längenzunahme. Die Längung beträgt hier durchschnittlich nur $^1/_{10}$ der Längenzunahme der anderen Walzproben. Erst bei sehr hohen Verformungsgraden (94%) tritt — ruckweise — eine Längung auf 4800% ein.

Die Breitung der Blöcke steht in keinem einfachen Zusammenhang mit der Längung. Gewisse Eigentümlichkeiten machen sich jedoch bemerkbar insofern, als mit der bei einem Walzgrade von etwa 30% an einsetzenden starken Längenzunahme in der Regel keine weiteren Breitenzunahme, vielmehr eine Verkürzung eintritt. Besonders deutlich kann man dies an der Kurve des Blockes *Q* (vgl. Abb. 38) sehen. Bei etwa 94% Walzgrad erfoglt die Dehnung hier fast ruckweise um das 32fache; dementsprechend wird die Breite, welche um 25% zugenommen hatte, wieder um etwa 10% kleiner. Eine anfänglich große Breitung kann somit im Verlaufe des Walzens u. U. fast völlig rückgängig gemacht werden.

Block *V* breitet von allen Blöcken weitaus am stärksten bei hohen Verformungsgraden fast doppelt so stark wie die anderen Blöckchen (Abb. 38).

Schließlich wurde auch die Formänderung der zusammengesetzten Stäbchen beim Walzen durch zeichnerische Darstellungen verfolgt, aus denen sich zusammenfassend folgendes ergibt:

Die Längung der Stäbchen hielt die Mitte zwischen der großen Längung der Längs-, Kern- und Vertikalkristalle und der geringen Längung der Querkristalle (Abb. 37). Bei großen Formänderungen über 50% gleichen sich diese Unterschiede jedoch immer mehr aus.

Auch hier also zeigt sich, daß die Verformung in drei unterschiedlichen Abschnitten vor sich geht und daß die Formänderung eines zusammengesetzten Körpers nicht additiv aus der Formänderung der Einzelteile hergeleitet werden kann, sondern in hohem Maße von ihrer Anordnung abhängt.

Im einzelnen ergab ein Vergleich der Gesamtlängenänderung der Stäbchen mit der Längenänderung ihrer einzelnen auf *L*, *Q*, *V* und Diagonalkristallen bestehenden Teile folgendes:

Die Kurven für die Längenänderungen der Teilstücke mit *L*-, *Q*-, *V*- und *D*-Kristallen sind in den Abb. 39 und 40 durch die Zahlen *I*, *II*, *III*, *IV*, *V*, a_1 und a_2 bezeichnet.

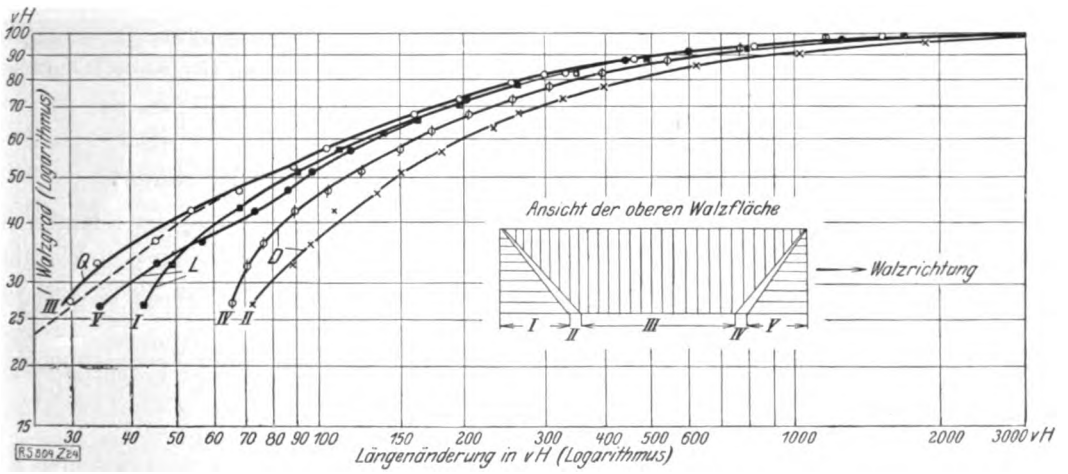


Abb. 39. Unterschiedliche Längung der verschiedenartigen Teile eines zusammengesetzten Stäbchens im Vergleich zur Längenänderung des Gesamtstäbchens (gemessen an der Kante a_1, b_1 der oberen Walzfläche).
L (*I*, *V*) Längskristallteile. *Q* (*III*) Querkristallteile. *D* (*II*, *IV*) diagonale Grenzkristalle.
Gesamtblock, obere Walzfläche, Kante a_1, b_1 (gestrichelte Kurve).

Digitized by Google

Die geringste Längung bei einem Blöckchen, das aus $L + Q$ und Diagonalkristallen besteht, erleiden — in Übereinstimmung mit dem früheren Befund (Abschnitt III, S. 143) — die Querkristalle (Abb. 39); am größten ist sie bei den diagonalen Grenzkristallen, während die Längskristalle eine Mittelstellung einnehmen. Die Unterschiede sind am deutlichsten bei den mittleren Walzgraden erkennbar, während sie bei den höchsten Walzgraden fast völlig verschwinden, so daß wiederum eine einzige Grenzkurve entsteht.

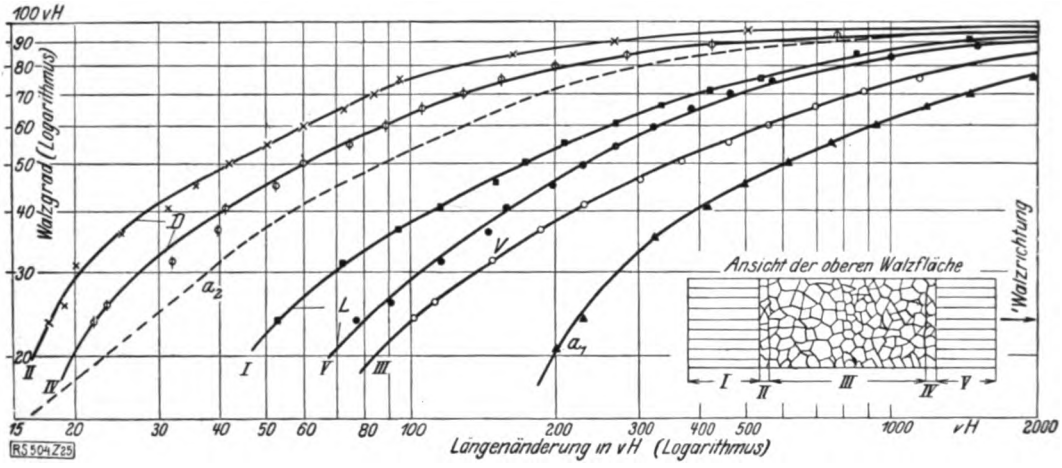


Abb. 40. Unterschiedliche Längung der verschiedenartigen Teile eines zusammengesetzten Stäbchens (mittlerer Teil = Vertikalkristalle) — im Vergleich zur Längenänderung des Gesamtstäbchens (obere und untere Walzfläche).

L (*I*, *V*) Längskristallteile. *V* (*III*) Vertikalkristallteile. *D* (*II*, *IV*) diagonale Grenzkristalle.
a_1 Gesamtblock, obere Walzfläche. a_2 Gesamtblock, untere Walzfläche (gestrichelte Kurve).

Wie wenig sich die Formänderung des Stäbchens durch Addition der Formänderungen der einzelnen Teile ergibt, zeigt der Vergleich mit der gestrichelten Kurve a_2 für die Längenänderungen des Blöckchens. Diese schmiegt sich sehr eng an die Kurve der Querkristalle an und geht schließlich in die genannte Grenzkurve über. Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß der größte Teil des Stäbchens von den Querkristallen eingenommen wird, denen gegenüber die anderen Kristallarten sich nur in geringem Maße durchzusetzen vermögen.

Bei dem aus *L*, *V* und diagonalen Grenzkristallen bestehenden Stäbchen (Abb. 40) ist die Längenänderung der Diagonalkristalle am kleinsten, die der *V*-Kristalle am größten; die der *L*-Kristalle hält die Mitte.

Die untere Walzfläche, an der nur eine Art von Kristallen (*V*) zutage tritt, erleidet die größte Längung, während auf der gegenüberliegenden Seite, an welcher drei Arten verschieden gelagerter Kristalle auftreten, nur eine geringe Längung eintritt (vgl. Kurve a_2 in Abb. 40).

IV. Tendenz der Kristallaggregate zur Herausbildung einer Walztextur.

Schon eine überschlägige Betrachtung der Abbildungen, der Tafeln und der erläuternden Skizzen zeigt offensichtlich, in welcher Weise die einzelnen Kristalle und Gruppen gleichartiger oder verschiedenartiger Kristalle sich dem durch die äußere Verformung des Blöckchens vorgeschriebenen, stetig sich ändernden Zwangszustand anpassen.

Die Anpassung erfolgt, indem auch die extrem gestellten Kristalle unter Veränderung ihrer Höhe, Länge und Breite und unter immer vollkommenerer Einstellung in die Walzrichtung und in die Walzebene sich zu Strähnen und Lagen zusammenfügen.

Zugleich aber sieht man, wie infolge des höchst auffälligen Bestrebens jedes einzelnen Kristalls, so kraftvoll und so schnell als möglich dies Ziel zu erreichen, an Stelle der ursprünglichen, durch den Gußzustand gegebenen Verknüpfung benachbarter Kristalle eine neue, z. T. weit

Digitized by Google

innigere Verknüpfung der Kristalle tritt, die augenscheinlich den Spannungs- und Festigkeitszustand des Materials beeinflußt.

Den Komplex von Erscheinungen, der somit durch das Kaltwalzen entsteht, fassen wir in geometrischer und energetischer Hinsicht folgendermaßen auf:

In geometrischer Hinsicht bekundet er sich makroskopisch und mikroskopisch durch eine Anordnung der Kristalle und Kristallteile (Unterindividuen, kristallographische Gleitlamellen) in Strähnen (Walzrichtung) und Lagen (Walzebene) mit weit innigerer Verknüpfung (Verkrümmung und Verhakung) benachbarter Kristalle und Kristallteile als im Gußzustand.

Feinbaulich ist dieser Zustand als eine symmetrische Anordnung der Raumgitterteile (Gitterbereiche) zur Walzrichtung und Walzebene unter (wahrscheinlich nur sehr geringen) Verbiegungen und Veränderungen der Abstände der Gitterelemente aufzufassen.

In energetischer Hinsicht bedeutet die makroskopisch und mikroskopisch feststellbare Verkrümmung und Verhakung der Kristalle und Kristallteile eine inhomogene Verteilung der Spannungen (Reckspannungen).

Die feinbauliche Verkrümmung bedeutet dementsprechend eine differentielle Verteilung innerer Spannungen (verborgen-elastische Spannungen von E. Heyn).

Als Sammelbegriff für diesen Komplex von Erscheinungen wenden wir hier den Ausdruck „Walztextur" an.

Den Ausdruck „Walzstruktur" möchten wir auf den feinbaulichen Teil dieser Texturentstehung beschränkt wissen.

Walztextur ist also vergleichbar einer „Fluidaltextur" („Fluidalstruktur") der Mineralogie und Geologie.

D. Entstehung einer Walztextur durch die Verformung der verschiedenartigen und verschieden gelagerten Kristalle.

(Längs-, Quer-, Vertikal-, Kernzonenkristalle.)

I. Grenzen der Untersuchungsmöglichkeit.

Die Aufgabe, das Verhalten verschiedenartiger und verschieden gelagerter Kristalle und ihrer Skelette (inneres Gefüge, Struktur) bei der beim Kaltwalzen von Stich zu Stich fortschreitenden Formänderung des Probekörpers (Höhenabnahme, Längung, Breitung) festzustellen, läßt sich bei der Unvollkommenheit des Untersuchungsmaterials nur unter kritischer Auswahl geeigneter Individuen lösen.

Von den 200—250 größeren Kristallen, die die hier behandelten Blöckchen schätzungsweise enthalten, kann man nur einen Teil der an die Oberfläche tretenden Kristalle beobachten.

Man hätte die Probekörper zerschneiden müssen, um die im Innern befindlichen Kristalle betrachten zu können. Mit Rücksicht auf die Durchführung der Versuche an einem und demselben Stück kam das nicht in Frage. Jedoch ermöglichte in diesem Falle die Röntgenuntersuchung eine gewisse Ergänzung.

Von den drei Paaren gegenüberliegender Flächen der annähernd würfelförmigen Probekörper (Bezeichnungen vgl. Abb. 20) bleiben nur die obere und untere Fläche, auf die die Walzen unmittelbar einwirken (Walzflächen) bis zum Schluß glatte Flächen. Das Verhalten der dort hervortretenden Kristalle (Anschnitte von etwa 20—30 Längs-, Quer- und Vertikalkristallen, und etwa 200—300 Kernzonenkristallen) in Beziehung zu ihrer Lage zur Walzrichtung und zu der (als Ausgleich der Höhenabnahme) auftretenden Längung und Breitung der oberen und unteren Gesamtoberfläche der Blöckchen ist bis zum Schluß gut verfolgbar. (Die entsprechenden Abbildungen betreffen meist nur die obere Fläche.)

Digitized by Google

Das Verhalten der auf den Seitenflächen auftretenden Kristalle (die wiedergegebenen Abbildungen geben die Seitenflächen b_1 und b_2, vgl. Abb. 20, wieder) in Beziehung zu ihrer Lage zur Walzebene und zu der Änderung der Abmessungen in den drei Richtungen ist nur bis zu einem Walzgrad von 75% (bezogen auf die Höhenabnahme des Blöckchens) gut erkennbar. Von da ab werden die Walzplatten und Bänder zu dünn, um Einzelheiten makroskopisch beobachten zu können. Ähnlich steht es um die Beobachtungsmöglichkeit der auf der Guß- oder Schnittfläche zutage tretenden Kristalle.

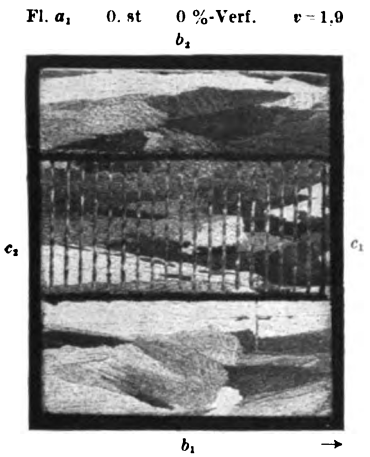


Abb. 41. Längskristall-Blöckchen, Gußzustand.
a_1 = obere Walzfläche, a_2 = untere Walzfläche (nicht sichtbar)
b_1 = vordere Seitenfläche, b_2 = hintere Seitenfläche
c_1 = Gußfläche, c_2 = Schnittfläche
St = Stich, → Walzrichtung, %-Verformung, bez. sich auf die Höhenabnahme des Blöckchens
Kr = Kristall.

Durch die Ätzbehandlung tritt die Erscheinung, daß die Kristallindividuen auch bis zu den höchsten Verformungsgraden, fast 100%, mit scharfer Abgrenzung gegen die Nachbarkristalle erhalten bleiben, klar zutage.

Das Verhalten des durch die Ätzbehandlung klar herausgearbeiteten inneren Gefüges läßt sich bei diesen Aluminiumkristallen recht gut beurteilen. Denn die — mehr oder minder gut ausgebildeten — Rippen des Skeletts bilden ein nach rechtwinkligen Koordinaten aufgebautes räumliches Gitter, dessen eines System bei den stengelförmigen Kristallen in der Richtung der Stengelachse liegt.

Die Stellung der Lamellen im rechten Winkel zueinander ergibt sich für den Fall, daß die Anschnittfläche (eine der Begrenzungsflächen des Probekörpers) einer Achse des Balkensystems parallel gerichtet ist. Alle anderen Anschnitte des Balkengitters liefern parallele Linienscharen, die unter verschiedenen Winkeln zueinander geneigt sind (vgl. Abb. 41, Kristall Nr. 8).

Bei einem Verformungsgrad über 95% ist eine Herausarbeitung des inneren Gefüges durch Ätzen jedoch nicht mehr möglich, da sich schon bei kurzer Ätzdauer infolge der geringen Dicke des Materiales ganze Lagen abätzen, so daß die ursprünglich unter den beobachteten Kristallen liegenden Schichten an die Oberfläche treten.

II. Formänderung der Kristalle nach kristallographischen Gesetzen.

1. Einzelne Kristalle.

a) Änderung der Abmessungen (Höhenabnahme, Längung, Breitung) der Kristalle.

Die durch Korngrenzen abgegrenzten Kristalle (inneres Gefüge) passen sich der sich mit jedem Walzstich ändernden äußeren Form des Probekörpers in der Weise an, daß die Höhe der einzelnen Individuen — unter Verringerung der Abstände der Skelettrippen — stetig abnimmt, während ihre Breite und Länge — unter entsprechender Verbreiterung des Abstandes der Rippen — zunimmt.

Bei der Längung von Längskristallen bleiben die Längsrippen bis zu den höchsten Graden der Verformung fast immer unversehrt erhalten. Selten nur sieht man, daß die Rippen zerrissen sind (Abb. 29; Abb. 30 und Abb. 42).

Die Querrippen vergrößern ihre Abstände bei der Längung des Kristalls, z. T. unter Schleppung (Skizze Abb. 43) der an die Längsrippen grenzenden Partien.

Manchmal stellen sich die Querrippen diagonal — und zwar unter einem mit fortschreitender Verformung immer spitzer werdenden Winkel — zwischen den Längsrippen ein. Manche der

Digitized by Google

am Guß- und Schnittende der Blöckchen (c_1, c_2) ausgehenden Kristalle (die an der oberen oder unteren Walzfläche (a_1, a_2) beobachtbar sind) werden entsprechend der Ausbuchtung der Walz-

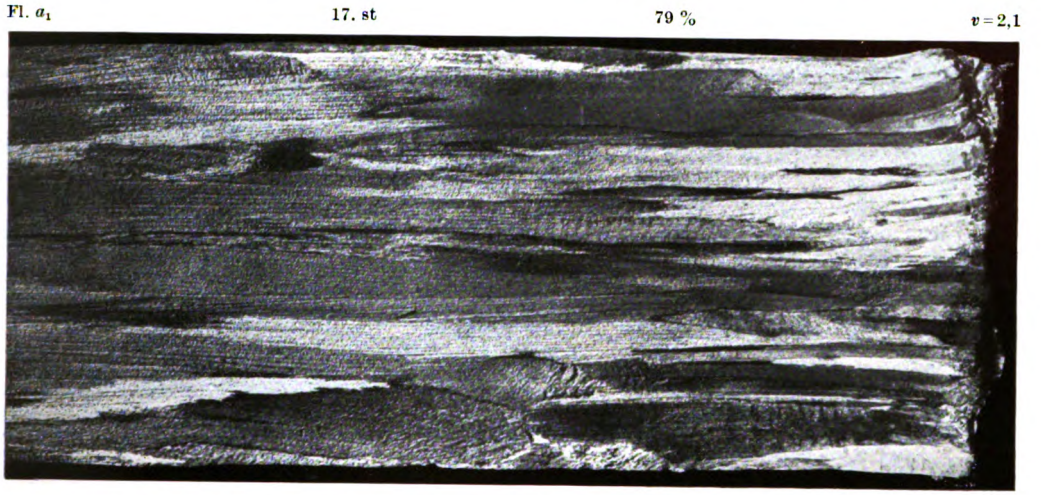


Abb. 42. Einrichtung auch der quergelagerten Kristalle und des inneren Gefüges in die Walzrichtung. Schleppungserscheinungen bei den Querrippen des innern Gefüges. Oberflächen-Zerreißerscheinung.

fläche stärker gebreitet unter fächerförmiger Spreizung der Längsrippen, Abb. 32 und Abb. 44). Bei zu starker Breitung erschöpft sich anscheinend die Formänderungsfähigkeit der zwischen den Rippen auftretenden Füllmasse. Sie formt sich zunächst, unter Schleppung an den Längsrippen, muldenförmig; schließlich entsteht der Eindruck eines feinen Aufspleißens zwischen den Rippen (Abb. 45 a und b).

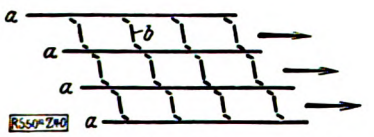


Abb. 43. Schema der Schleppung von Querrippen (b) zwischen Längsrippen (a) des inneren Gefüges (Skelettes) von Stengelkristallen.

Eine analoge Erscheinung beobachtet man an den Seitenflächen (b_1, b_2 Abb. 20) bei denjenigen Längs-

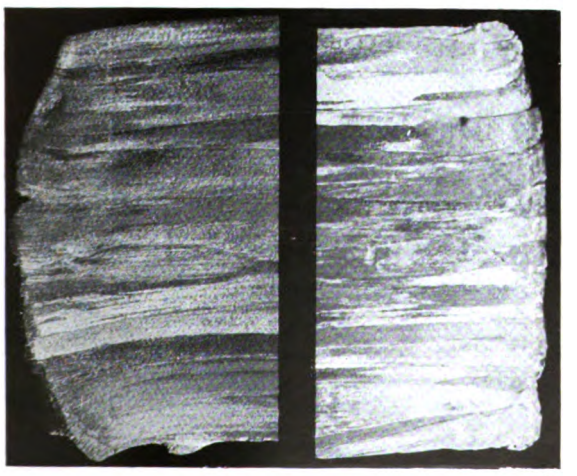


Abb. 44. Verschiebung der Keimkristalle (c_1) und Stengelkristalle (c_2) längs Korngrenzengleitflächen. $v = 2{,}1$.

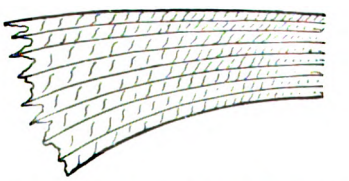


Abb. 45 a. Vergrößerung der Abstände zwischen den Längsrippen des inneren Gefüges entsprechend der fächerförmigen Breitung des Kristalls unter Diagonalstellung der Querrippen.

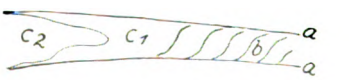


Abb. 45 b. Aufspleißung des Metalles zwischen 2 Längsrippen (a) unter Schleppungserscheinungen der Querrippen (b). Einkerbung (c_2), anscheinend infolge der Erschöpfung der Füllmasse (c_1).

Digitized by Google

kristallen, welche etwas gegen die Walzebene geneigt sind. An der Stelle, wo die Kristalle an der oberen oder unteren Walzfläche zutage treten und von den Walzen unmittelbar angegriffen werden, breiten sie stärker als im Innern und spreizen sich füllhornartig auseinander (Abb. 22 und 23, Skizze Abb. 46).

Die Ansicht bezeichnender Oberflächenanschnitte solcher aufgeblätterten Kristalle zeigt Abb. 47 und Abb. 48.

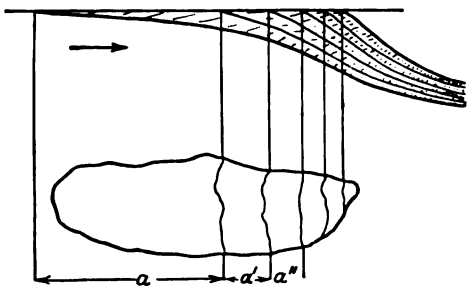


Abb. 46. Aufblätterung eines an der Walzfläche ausgehenden Kristalls; dargestellt im Grundriß und Querschnitt.

Fl. a_1 8. st 37 % r = 2,7

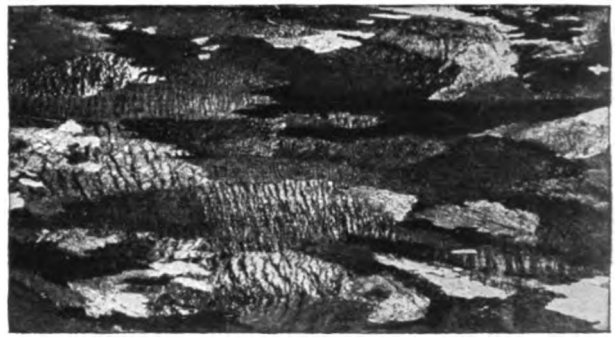


Abb. 47. Obere Walzfläche, L + K-Kristalle. Aufblätterung der Kristalle.

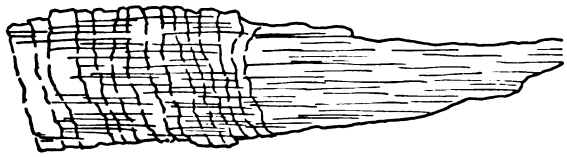
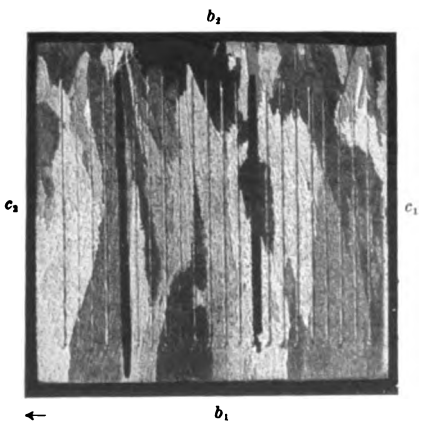


Abb. 48. Aufblätterung eines an der oberen Walzfläche ausgehenden Kristalls, anscheinend unter Bildung von Gleitlamellen, die etwas gegeneinander verschoben sind (Abb. 47).

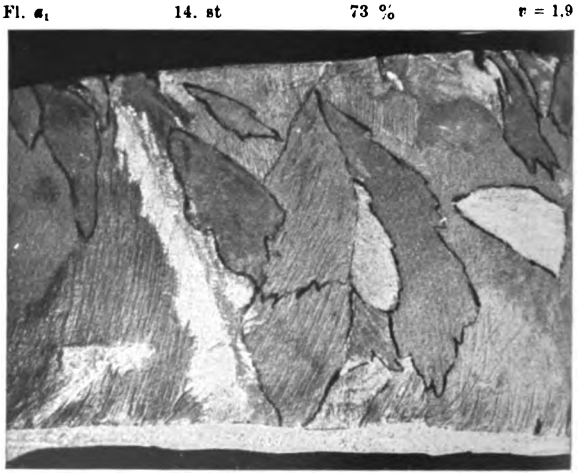
Die rillenartigen Vertiefungen, die infolge Erschöpfung der Füllmasse zwischen den Längsrippen entstehen, werden an der Walzfläche mit feinen, von den Walzen mitgerissenen Metallteilchen ausgefüllt (verschmiert). Durch unterschiedliche Reflexe der Schmiermasse gegenüber den stehengebliebenen Kristallteilen entstehen täuschende Eindrücke von Zerreiß- und Brucherscheinungen. Manchmal treten diese allerdings auch außer der Aufblätterung auf.

Die Dehnung der Querkristalle bei der Verformung der Blöckchen vollzieht sich zunächst durch Vergrößerung der Abstände der Längsrippen (Abb. 49, 31, 50, 26 a b und Skizze Abb. 51). Schließlich zerreißen die Längsrippen; die Teilstücke vermögen sich dann selbständig unter Verschiebung in die Walzrichtung einzustellen (vgl. Abb. 26). Sogar ganze Teilchen der



← Abb. 49. Querkristall-Blöckchen. Gußzustand.

Fl. a_1 14. st 73 % r = 1,9



← Abb. 50. Breitung der Kristalle unter Verbreiterung der Abstände der Längsrippen.

Digitized by Google

Kristalle, wahrscheinlich zunächst die Unterindividuen, verschieben sich gesondert (vgl. Skizze Abb. 52 a—c).

Diese Erscheinungen lassen sich besonders gut bei zwei anscheinend keilförmig gestalteten Kristallen (Nr. 10 und 12) verfolgen, deren Verhalten von Stich zu Stich durch die Skizzen Abb. 53a bis d und Abb. 54 a bis e erläutert wird.

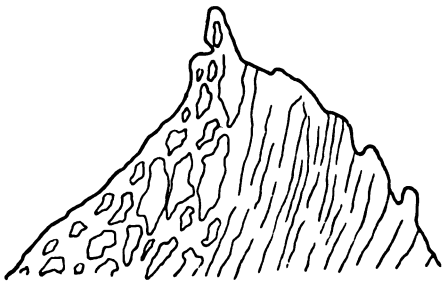


Abb. 51. Einrichtung eines Querkristalls in die Walzrichtung. Zerreißen der Längsrippen, wodurch leichtere Verschiebung der Kristallteile ermöglicht wird.

Unter den Vertikalkristallen erscheinen die von der einen bis zur anderen Walzfläche durchgehenden Kristalle zum Studium der Verformung (Breitung, Längung), die sie bei der Höhenabnahme des Blöckchens erleiden, besonders geeignet.

Die Höhenabnahme und Breitung eines derartigen Kristalls z. B. Nr. 5 und 6 (Abb. 55, 56, 57 und 58), die in Abb. 59 a bis d und 60 a bis d skizziert ist, machen einen ganz

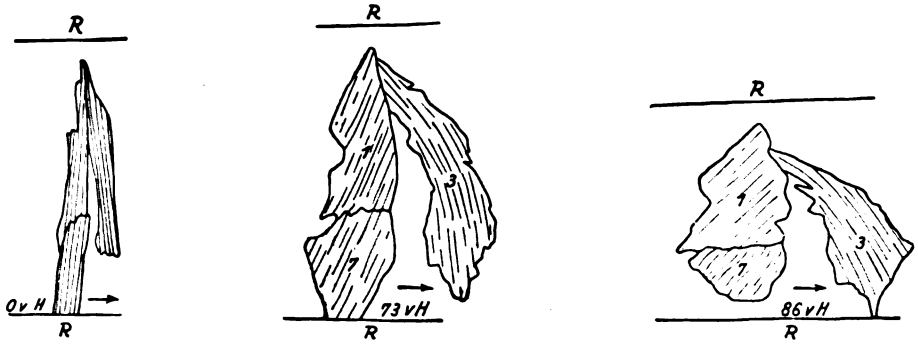


Abb. 52 a. Abb. 52 b. Abb. 52 c.

Abb. 52. Querkristalle (Nr. 1, 3, 7), deren einer (Nr. 3) sich in die Walzrichtung einstellt, indem er sich dreht, während die beiden anderen (Nr. 1 und 7) sich lediglich dehnen. (Q = Kristallblöckchen, obere Walzfläche, Abb. 26, 31, 49, 50.)

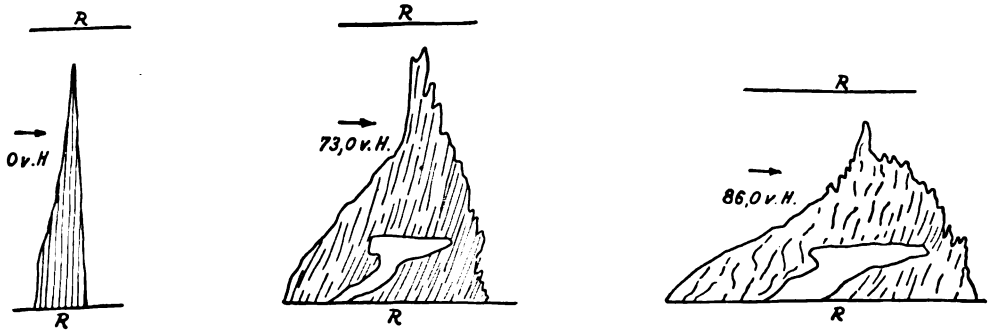


Abb. 53 a. Abb. 53 b. Abb. 53 c.

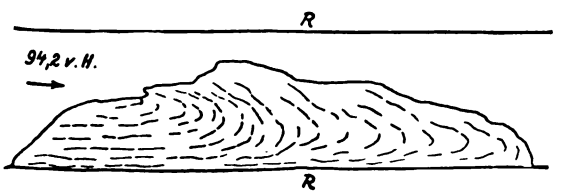


Abb. 53 d.

Abb. 53. Querkristall (Nr. 12), der sich in der Walzrichtung dehnt und sich endlich in diese einstellt. (Q-Kristallblöckchen, obere Walzfläche, Abb. 26, 31, 49, 50.)

a) Querkristall im Gußzustand.

b) Zerreißen der Längsrippen.

c) Abteilung von Kristallteilen zwischen abgerissenen Längsrippen (s. Skizze Abb. 30 a).

d) Einrichtung sämtlicher Längsrippenteilchen in die Walzrichtung.

(Die weiße Fläche ist ein über den Kristall geschmierter Kristallfetzen.)

Digitized by Google

Abb. 54 a.

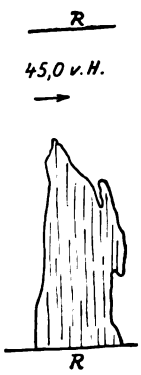


Abb. 54 b.

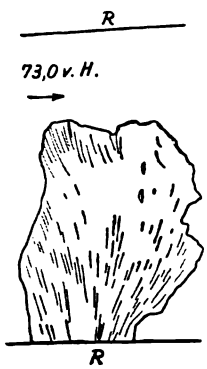


Abb. 54 c.

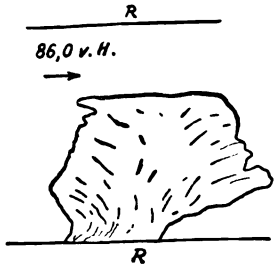


Abb. 54 d.

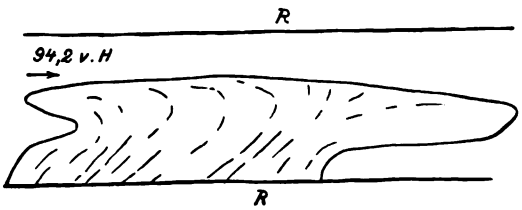


Abb. 54 e.

Abb. 54. Querkristall (Nr. 10), der sich unter Dehnung und Aufspleißung des inneren Gefüges allmählich in die Walzrichtung einstellt. (Q-Kristallblöckchen, obere Walzfläche Abb. 26, 31, 49, 50.)

a) Querkristall im Gußzustand.

b) Zerreißen der Längsrippen.

c) bis e) Starke Dehnung des im mittleren Teil der Walzfläche befindlichen Teiles des Kristalls.

d) und e) Umbiegen und Einrichtung der zerteilten Längsrippen in die Walzrichtung.

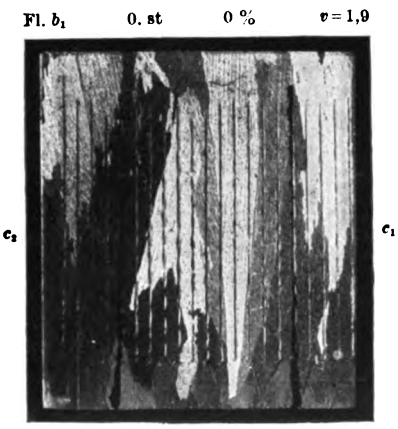


Abb. 55.
Vertikalkristall-Blöckchen. Gußzustand.

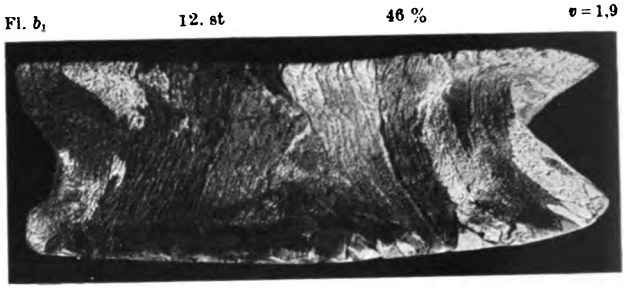


Abb. 56.

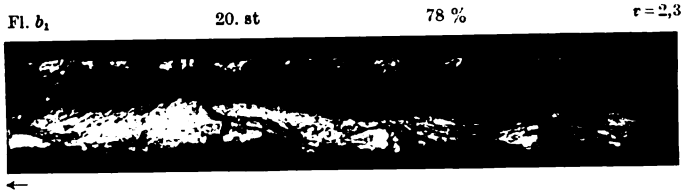


Abb. 58.

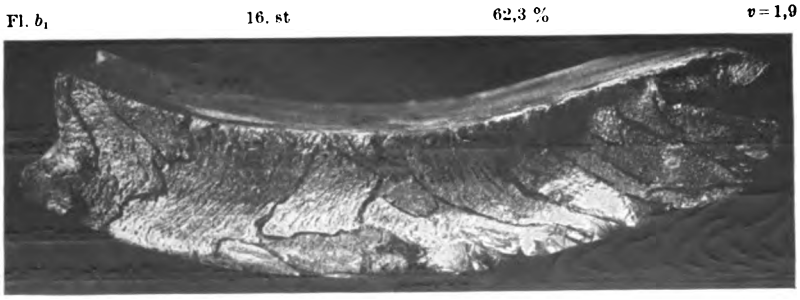


Abb. 57

Abb. 55, 56, 57 u. 58. Einstellung verschiedener z. T. keilförmiger, z. T. prismatischer Kristalle in die Walzebene; starke Aufblätterung der Kristalle an den Walzflächen.

Digitized by Google

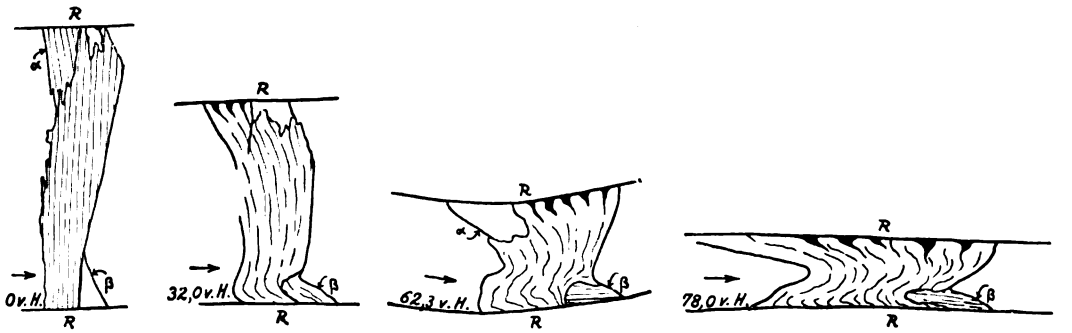


Abb. 59 a. Abb. 59 b. Abb. 59 c. Abb. 59 d.

Abb. 59. Vertikalkristall (Nr. 6), der sich, ohne seine Vertikalstellung aufzugeben, allmählich in die Walzebene einstellt.
a) Vertikalkristalle im Gußzustand (Abb. 55, 56, 57 und 58).
b) Zerreißen der Längslamellen; beginnende Aufblätterung an der oberen Walzfläche.
c) Schrägstellung des Nachbarkristalls β.
d) Starke Einstellung des noch weiter aufblätternden inneren Gefüges in die Walzebene.
Völlige Einrichtung des Nachbarkristalls β in die Walzebene.

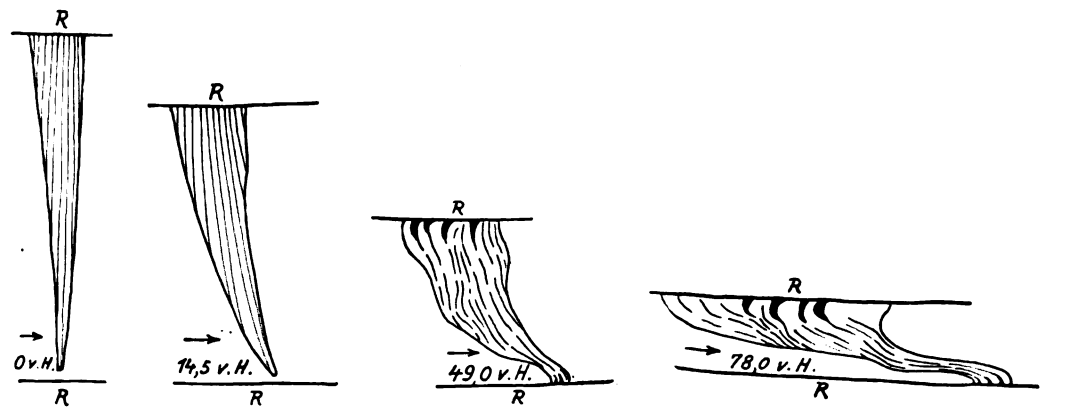


Abb. 60 a. Abb. 60 b. Abb. 60 c. Abb. 60 d.

Abb. 60. Vertikalkristall (Nr. 4), der sich unter Aufblätterung des inneren Gefüges allmählich in die Walzebene einstellt.
a) Vertikalkristalle im Gußzustand (Abb. 55, 56, 57 und 58).
b) Bewegliche Einrichtung des Kristalls.
c) und d) Aufblätterungserscheinungen am breiten Ende und spitzen Ende der oberen bzw. unteren Walzfläche. Zerreißen der Längsrippen und Einstellung in die Walzebene.

gesetzmäßigen Eindruck. An den Endigungen (Walzflächen) verbreitert er sich von Stich zu Stich, und zwar, indem die Längsrippen sich verbiegen und schließlich an den Walzflächen stark aufblättern, z. T. unter Schleppung parallel zur Walzebene. Der mittlere Teil des Kristalls jedoch breitet erheblich weniger.

Die Aufblätterung erfolgt auch in diesem Falle anscheinend z. T. auch in der Weise, daß einzelne Teile des Kristalls — vielleicht entsprechend seiner Unterteilung in Unterindividuen (Abb. 61) stärker als die benachbarten Teile reagieren.

Die Einstülpung übrigens, die der Kristall an der linken Seite erlitten hat, entspricht der Einstülpung des Blöckchens selbst.

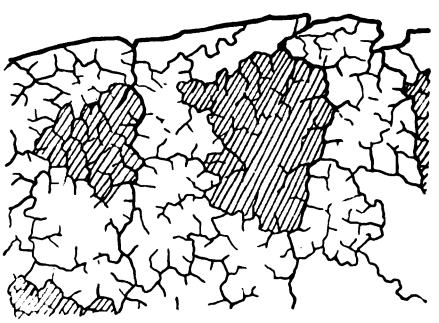


Abb. 61. Randzone der oberen Walzfläche eines Vertikalkristallblöckchens (mittlerer Teil, 50% Verformung).
Zerteilung der dort ausgehenden Kristallaggregate durch Risse, die den Korngrenzen und Haarrissen, die der Unterteilung des inneren Gefüges der Kristalle (Unterindividuen) folgen.

Die Längung von Vertikalkristallen ist, wie aus dem in Abb. 62 skizzierten Beispiel eines in

Digitized by Google

der Nähe des einen Endes des Blöckchens auftretenden Kristalls hervorgeht, unter Umständen ganz bedeutend. (Abb. 63 bis 66 a und b.)

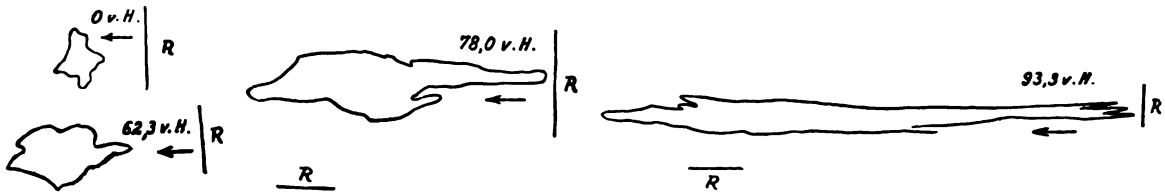
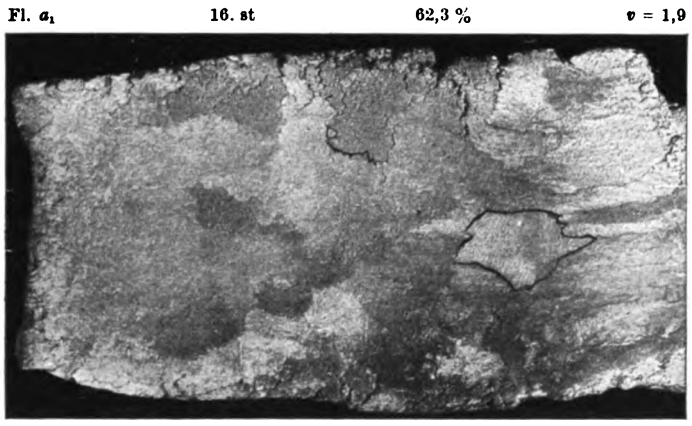


Abb. 62. Kopfende eines Vertikalkristalls, der sich unter stetiger Dehnung allmählich in der Walzrichtung streckt und sich parallel zu dieser einstellt. (*V*-Kristallblöckchen, obere Walzfläche, Abb. 63 und Abb. 66.)

Die Kristalle der Kernzone (Haufwerk) erweisen sich, wiewohl sie im allgemeinen den Eindruck einer gleichartigen, rundlichen Gestalt hervorrufen, bei näherer Betrachtung in der Regel in der einen oder anderen Richtung stärker entwickelt.

Dementsprechend verhalten sich die Einzelindividuen wie analog gestaltete und gelagerte



←

Abb. 63 a. Trennung benachbarter Stengelkristalle längs der Korngrenzen. Unterteilung der Unterindividuen.

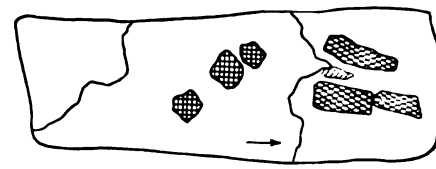
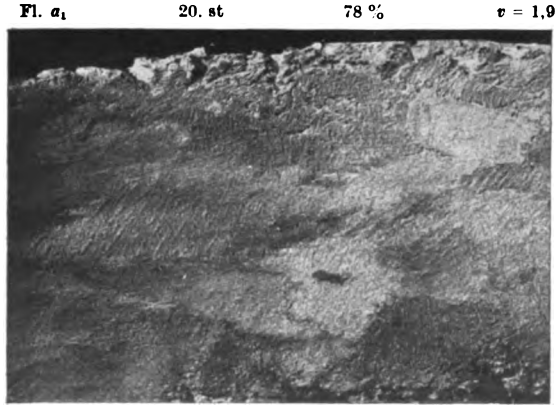


Abb. 63 b. Inneres Gefüge von Vertikalkristallen eines *V*-Blöckchens. (Obere Walzfläche, Abb. 63.)
In der mittleren Partie ursprüngliche Anordnung der Skelettrippen; am Kopfende, das stärker verformt ist, diagonale Einstellung der Rippen in die Walzrichtung.

Stengelkristalle; es längen also z. B. Kristalle, deren größter Durchmesser annähernd in der Walzebene und Walzrichtung liegt, besonders leicht. (Abb. 67 bis 69.) Die Widerstände, die die



→

Abb. 64. Verbiegung des Kristallskeletts.

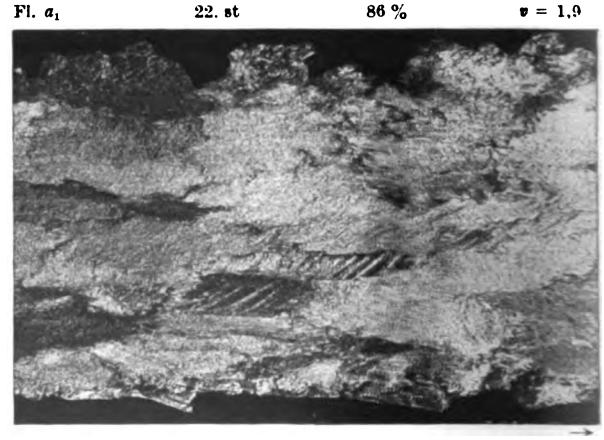


Abb. 65. Kristallographische Gleitlamellen, Ausbrechen einzelner Kristalle.

Abb. 64 und 65. Höchst selbständiges und unterschiedliches Verhalten einzelner Kristalle.

Digitized by Google

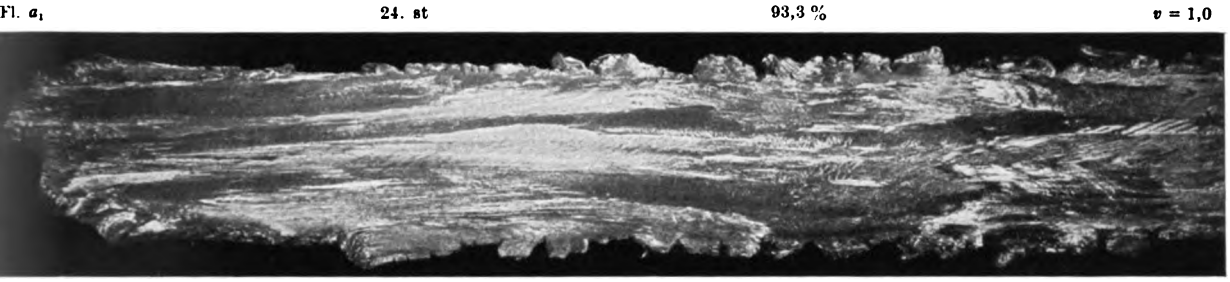


Abb. 66 a. Bänderung (Walztextur). Kristallographische Gleitlamellen, Aufblätterungen.

anders gelagerten Kernkristalle bei der Formänderung zu überwinden haben, sind offenbar bei weitem nicht so groß wie die der großen Stengelkristalle.

Es entsteht aber — außer im mittleren Stadium der Verformung — der Eindruck eines höchst plastischen Verhaltens der Kernzonenkristalle.

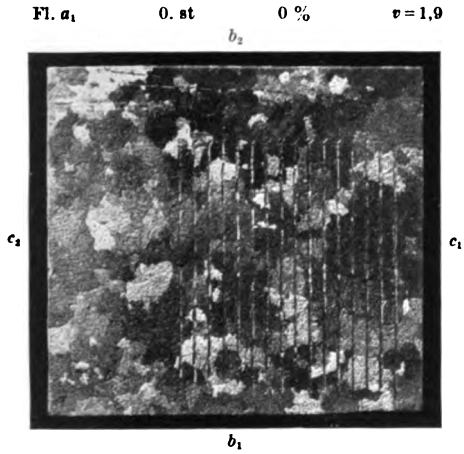


Abb. 67. Kernzonenkristall-Blöckchen, Gußzustand.

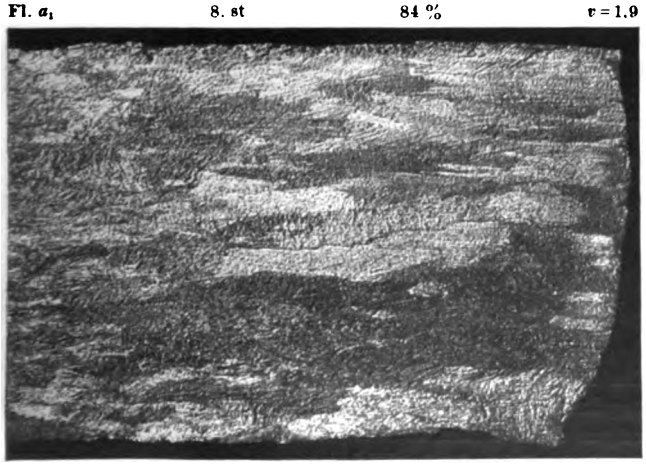


Abb. 68. Einrichtung der Kernzonen-Kristalle in die Walzrichtung unter Diagonalstellung der Skelettrippen.

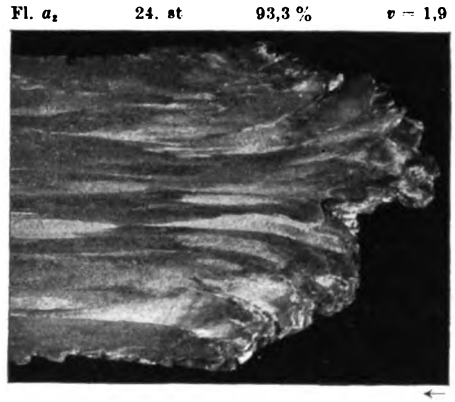


Abb. 66 b. Voreilen einzelner Keimkristalle, Korngrenzengleitfläche.

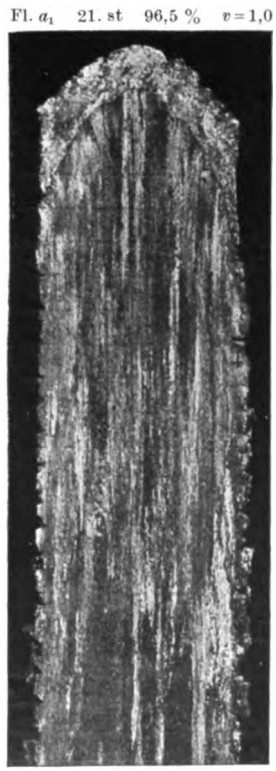


Abb. 69. Bändertextur, Seitenrisse.

Digitized by Google

b) Einstellung der Kristalle in die Walzrichtung und Walzebene.

Zugleich mit der Veränderung der Abmessungen (Höhenabnahme, Längung, Breitung) ändern die Kristalle mit fortschreitender Verformung eines Blöckchens mehr und mehr ihre Lage in diesem, und zwar in der Weise, daß die Korngrenzen und die Längs- und Querrippen des Skeletts sich unter immer spitzerem Winkel in die Walzrichtung und Walzebene einstellen.

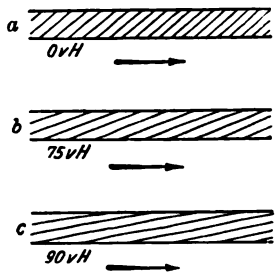


Abb. 70. Schema der Einrichtung von Querrippen des inneren Gefüges des L-Kristalls Nr. 5 zwischen den Längsrippen mit fortschreitendem Walzgrad. *a*) Gußzustand, *b*) 75 %, *c*) 90 % Verformung.

Die meisten Stengelkristalle der Längsstengelblöckchen liegen schon mit den Korngrenzen und den Längsrippen des Skeletts in idealer Lage parallel zur Walzrichtung und Walzebene. Eine extreme Lage — quer zur Walzrichtung — haben die Querkristalle und die ideal gelagerten Kristalle der Vertikalblöckchen.

Dementsprechend stellen sich die günstig liegenden Längskristalle verhältnismäßig schmiegsam, die in extremer Lage befindlichen Kristalle sichtlich unter Überwindung von Hemmungen ein.

Bei den Kristallen der Kernzonenblöckchen — und den diagonal eingestellten Kristallen der übrigen Blöckchen — sieht man, wie die Verformung unter geringeren Schwierigkeiten vonstatten geht.

Auch bei diesem Verhalten der Kristalle lassen sich drei Stadien unterscheiden.

Im ersten Stadium geschieht die Einpassung in die Walzrichtung und Walzebene verhältnismäßig leicht; im mittleren Stadium — zwischen etwa 40% und 90% Verformung — unter stärkeren Hemmungs- bzw. Trennungserscheinungen. Von da ab tritt selbst bei den Blöckchen mit extrem zur Walzebene und Walzrichtung liegenden Kristallen die Tendenz zur Bildung

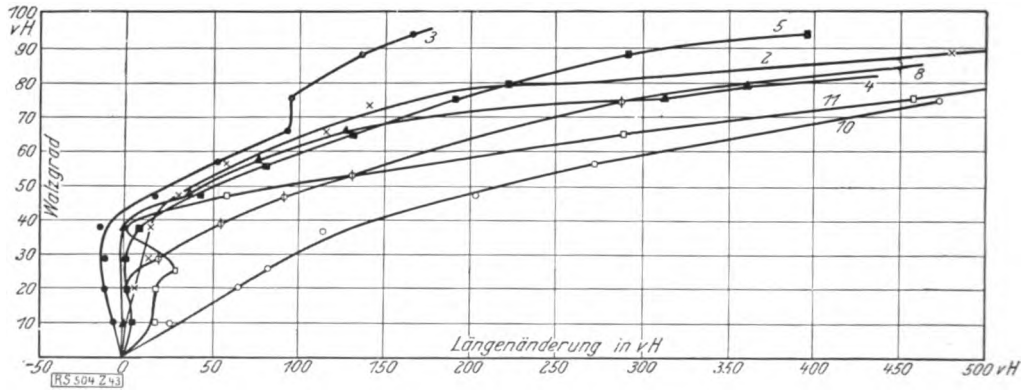


Abb. 71. Unterschiedliche Längenänderung einiger Längskristalle (Nr. 4, 5, 10, 11) und Keimkristalle (Nr. 2, 3) sowie des Kristalls Nr. 8 des Längskristallblöckchens (*L*).

von Strähnen (parallel zur Walzrichtung) und Lagen (parallel zur Walzebene) offensichtlich hervor.

Der Vorgang sei an einigen bezeichnenden Beispielen erläutert.

Bei einem großen Kristall (Nr. 5) des Längskristallblöckchens, dessen äußere Begrenzung in der Walzrichtung liegt, dessen Hauptrippen jedoch schräg zu dieser stehen, sieht man, wie im Verlauf der Verformung des Blöckchens der Winkel, den die Rippen ursprünglich mit der Walzrichtung bildeten, immer spitzer wird (Abb. 41 und 29, Abb. 30 und 42, ferner Abb. 70).

Digitized by Google

Besonders lehrreich ist das Verhalten eines extrem gestellten pyramidenförmigen Kristalls des Vertikalkristallblöckchens, der mit der Basisfläche an der oberen Walzfläche ausgeht und mit der Spitze in den Körper hineinreicht (vgl. Kristall Nr. 4, Abb. 55 bis 58, ferner Abb. 60).

Die Spitze eilt, anscheinend leichter beweglich, sehr bald schon in der Walzrichtung voran; gegen Ende stellt sich dann auch der mittlere Teil des Kristalls fast völlig in die Walzebene ein.

Bei der starken Höhenabnahme des Blöckchens gerät die Spitze schließlich in den Bereich der unmittelbar von der unteren Walze angegriffenen Fläche und wird infolgedessen von da ab stark gebreitet und geschleppt. Dabei blättert der Kristall auch an diesem Ende unter Aufspleißung der Längsrippen auf, wenn auch nicht so stark wie am oberen breiten Ende.

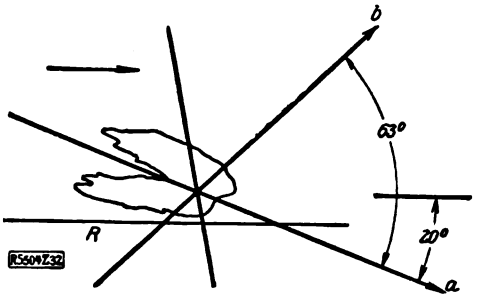


Abb. 72. Winkeleinstellung der Skelettachsen des im Längskristallblöckchen quergelagerten Kristalls Nr. 8. (Abb. 41.) (Vgl. Abb. 71.)

Unter den Kristallen der Längskristallblöckchen, welche diagonal zur Walzebene (bzw. zur Walzrichtung) liegen, eignet sich Kristall Nr. 8 (Abb. 41) besonders gut für die Beobachtung. Man sieht hier, wie sich die eine Schar der Linien, welche anfänglich einen Winkel von etwa 20° mit der Walzrichtung einschließt (Abb. 72), im Verlauf des Walzens immer mehr in die Walzrichtung einstellt (Schema Abb. 73).

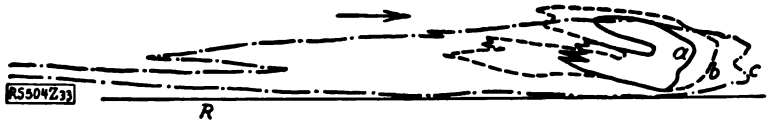


Abb. 73. Längung des im Längskristallblöckchen quergelagerten Kristalls Nr. 8. $a = 0\%$, $b = 56\%$, $c = 79\%$ Verformung.

Aus der graphischen Darstellung Abb. 74, die die Abhängigkeit der Winkeländerung des Skelettes des Kristalls 8 von der prozentualen Höhenabnahme veranschaulicht, ergibt sich, daß der Winkel zunächst um etwa 2° zunimmt, um dann proportional zur prozentualen Höhenabnahme kleiner zu werden[1]).

Die Kristalle übrigens, welche an den Seitenflächen im Bereich der Zone der Einstülpung liegen (Abschnitt C II), richten sich, da diese das Blöckchen diagonal durchquert (Abb. 22, 23 und 24), zunächst parallel zu dieser Fläche und mit deren Verflachung erst in die Walzebene ein. (Skizze Abb. 21.)

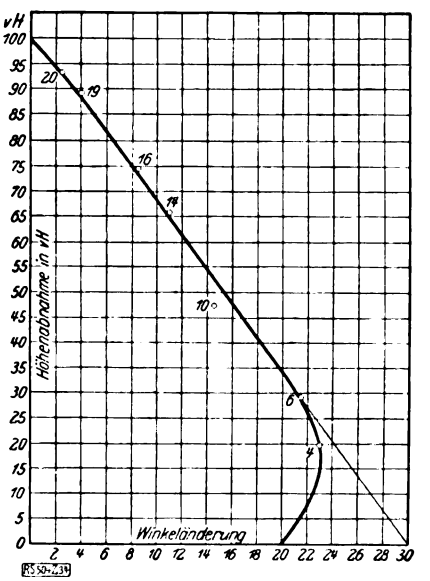


Abb. 74. Änderung des Winkels der Skelettrippen des *L*-Kristalls Nr. 8 mit der Höhenabnahme.

2. Gruppen von Kristallen und Teile von Kristallen (kristallographische Gleitlamellen, Unterindividuen).

a) Allgemeiner Eindruck.

Dieses höchst individuelle Verhalten der einzelnen Kristalle ist gleichbedeutend mit einem Kampf benachbarter Kristalle um den günstigsten Platz und um die schnellste Erzielung der Walztextur.

Wie die Betrachtung der geometrischen Verhältnisse ergibt, behindern benachbarte Längskristalle, die parallel zueinander schon in der Walzrichtung und Walzebene liegen, einander kaum; man hat vielmehr

[1]) Die Genauigkeit der gemessenen Winkel beträgt nur etwa 1—2°, da die Winkel aus den photographischen Aufnahmen ermittelt wurden.

Digitized by Google

den Eindruck, als ob Unebenheiten der Korngrenzen des Gußmaterials allmählich ausgeglichen würden und eine Einebnung verzahnter Korngrenzen bis zur Herausbildung von „Korngrenzen-Gleitflächen“ (Abschnitt 2, c, β) stattfände.

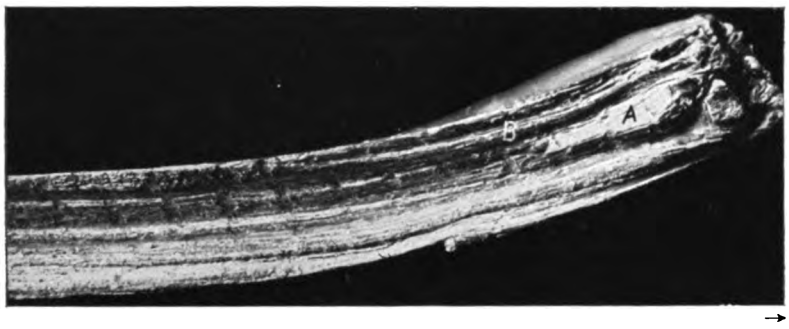


Abb. 75. Lagenbildung. Wulstförmiges Herantreten von Keimkristallen (z. B. *A*) und Längskristallen (z. B. *B*).

Quer gelagerte Kristalle hingegen verhaken sich an den Verzahnungsstellen der Korngrenzen mit fortschreitender Verformung offenbar mehr und mehr; und es ergibt sich zum Schluß — indem die Kristalle sich immer sichtlicher in Strähnen und Lagen nebeneinander ordnen — eine innige Verknüpfung benachbarter Individuen.

Dieses Verhalten drückt sich in der Unterschiedlichkeit des Ausmaßes der Reaktion ver-

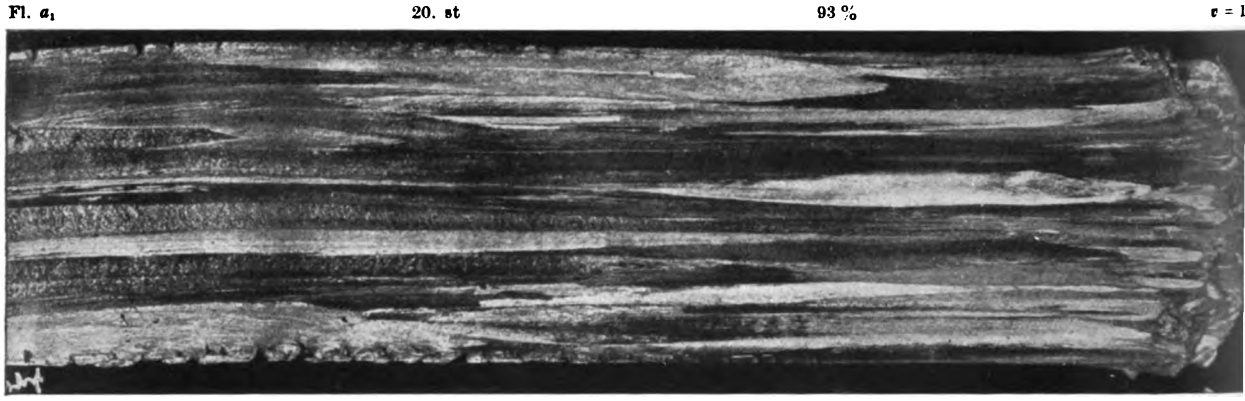


Abb. 76. Bändertextur. Aufblätterungen, eingerissene Randzone.

schiedenartiger benachbarter Kristalle in merkwürdigen, zunächst widerspruchsvoll anmutenden Erscheinungen an den Korngrenzen und innerhalb des inneren Gefüges aus.

Auch die Untersuchungen des Feinbaus und Festigkeitsprüfungen bestärken diese Auffassung.

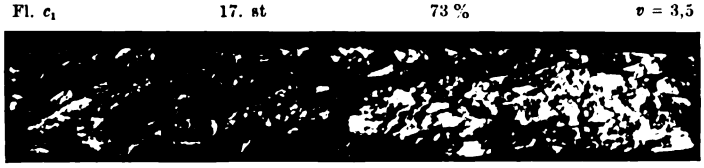


Abb. 77. Keimkristalle der Gußfläche sich loslösend.

b) Abhängigkeit des Ausmaßes der Formänderung von der Art und Orientierung der Kristalle.

Das Ausmaß der Reaktion ist bei verschiedenen Arten benachbarter Kristalle und bei verschiedener Lagerung zur Walzebene bzw. zur Walzrichtung selbst in einem und demselben Blöckchen verschieden.

Digitized by Google

Höchst auffällig sieht man an den Endflächen der Blöckchen bzw. an den Enden der Walzflächen (a_1, c_1, c_2, Abb. 20) (24, 30, 42, 44, 75, 76, 77), wie manche Kristalle, zum Teil ohne Schleppungserscheinungen, über die Nachbarindividuen hinausragen (Skizze Abb. 78a und b).

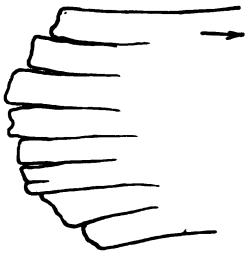


Abb. 78a.

Abb. 78a und 78b. Unterschiedliche Verschiebung von Kristallen (a = Stengel-, b = Keimkristalle) unter Bildung starker Korngrenzengleitflächen (ohne Schleppungserscheinungen).

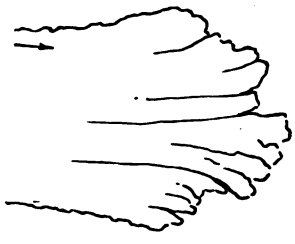


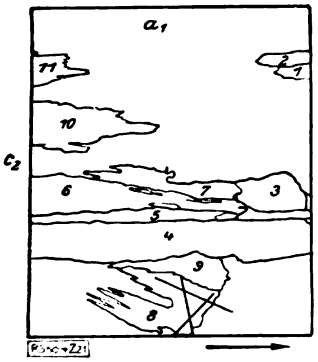
Abb. 78b.

Das unterschiedliche Wandern von Kristallen, die inmitten anderer Kristalle liegen (Mitte der Walzflächen a_1, a_2 und der Seitenflächen b_1, b_2), kann man aus dem Verhalten der eingerissenen Striche ersehen. Diese werden an den Kristallgrenzen zerteilt und entfernen sich von Stich zu Stich weiter voneinander.

Wenn man bedenkt, daß somit benachbarte Kristalle in der gleichen Zeit verschieden lange Wege zurücklegen, so kann man hier von einer unterschiedlichen Reaktions- (Formänderungs-) geschwindigkeit der Einzelkristalle sprechen, die von der Walzgeschwindigkeit nur dem absoluten Werte nach beeinflußt wird.

Der Verlauf der Formänderung wurde bei einigen ausgewählten Kristallen auch durch Messung der photographischen Abbildungen verfolgt.

Die Kurven der Kristalle spiegeln bemerkenswerterweise im großen und ganzen das Verhalten des Gesamtblöckchens wieder (Kurven Abb. 71 und 79 bis 83). Insbesondere ist im ersten



Lage von Längskristallen. Ansicht der Walzfläche. (Zu Abb. 71 und 79.)

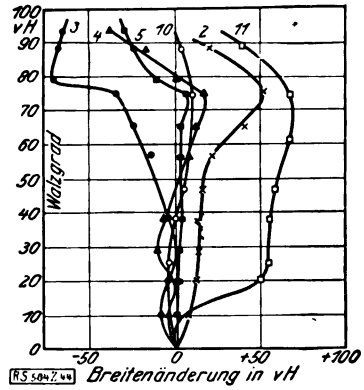
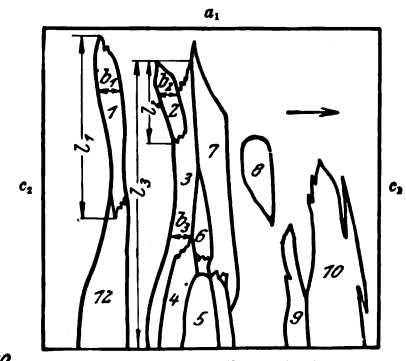


Abb. 79. Unterschiedliche Breitenänderung einiger Längskristalle (L).



Lage von Querkristallen. Ansicht der Walzfläche a_1. (Zu Abb. 80 und 81).

Stadium der Verformung die Längung bzw. Breitung annähernd proportional zur Höhenabnahme, während in den späteren Stadien immer bedeutendere Abweichungen eintreten.

Im übrigen tritt die Verformung der einzelnen Kristalle (Längs-, Quer- und Vertikalkristalle) höchst individuell in Erscheinung.

Die Abhängigkeit des Verhaltens der Kristalle von ihrer Orientierung zur Walzrichtung und Walzebene läßt sich auf Grund der graphischen Darstellung folgendermaßen kennzeichnen.

Digitized by Google

a) Die Längskristalle, Kurven Abb. 71 und 79, passen sich annähernd proportional nur dann an, wenn sie von Anfang an schon mit der Längsachse in der Walzebene und in der Walzrichtung liegen. Alle übrigen Individuen zeigen ein recht ungleiches Verhalten.

Die Längung eines größeren Keimkristalles (vgl. Abb. 71, Kristall Nr. 3), der wie ein Keil zwischen den benachbarten Stengelkristallen eingeschlossen ist, erfolgte kaum halb so stark, wie der in der Längsrichtung gut entwickelte Stengelkristall Nr. 4 (z. B. Nr. 3 mit 170% Längenänderung gegenüber Nr. 4 mit 430%).

Die geringe Enddehnung der Keimkristalle dürfte ein weiteres Zeichen dafür sein, daß sie bereits im Gußmaterial infolge der Gußspannungen eine Vorverfestigung erlitten haben.

Die Breitung der Einzelkristalle geschieht mit fortschreitendem Walzgrad unregelmäßiger als die Längung, vgl. Abb. 79.

b) Bei den Kurven der Querkristalle (Abb. 80 und 81), fällt besonders auf, daß die Längenzunahme der Kristalle in der Walzrichtung in den ersten Stichen (bis zu rd. 20% Walzgrad) äußerst klein ist (Abb. 80). Hieraus erklärt sich die merkwürdig geringe Längenzunahme des Blockes *Q* bei geringer bis mittlerer Verformung, wie auch der Vergleich der entsprechenden Kurven zeigt.

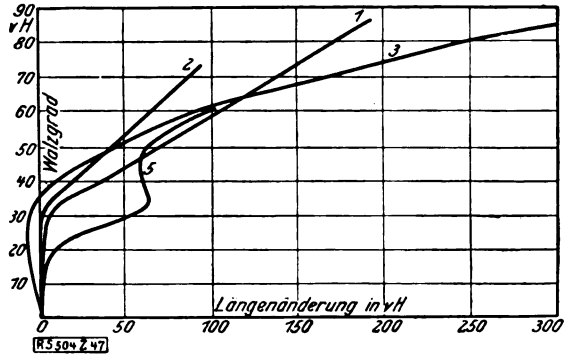


Abb. 80. Unterschiedliche Längenänderung einiger Querkristalle (*Q*).

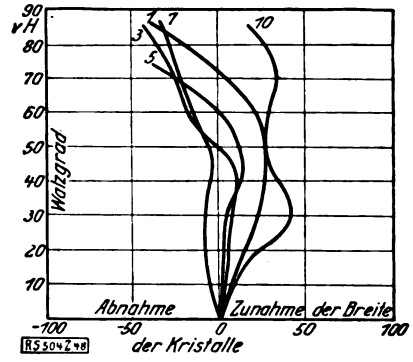


Abb. 81. Unterschiedliche Breitenänderung einiger Querkristalle (*Q*).

Nur der Kristall 5 längt rd. 5%, während die Kristalle 1 und 2 in der Walzrichtung fast ungedehnt bleiben.

Die sprungweise erfolgende Formänderung bei kritischen Walzgraden erkennt man wiederum an den Umbiegungen der Kurven. Bei dem Kristall Nr. 5 kommt sogar im Bereiche von 30—50% Walzgrad eine geringe Verkürzung in der Walzrichtung zustande.

c) Bei den Vertikalkristallen (Abb. 82 und 83) treten die kritischen Walzgrade besonders auffällig hervor. Die Kurven für die Kristalle Nr. 1, 2, 4 zeigen bei etwa 13 und 30% Umbiegungen (Kurve 4 auch noch bei etwa 53%), während z. B. der Kristall Nr. 5 bis zu 60% Walzgrad sich fast proportional streckt.

Wie aus dem Vergleich mit der eingezeichneten Verformungskurve des Gesamtblockes hervorgeht, gruppieren sich die Kurven der einzelnen Kristalle in unregelmäßiger Weise um diesen Mittelwert. Ähnlich, jedoch viel genauer, schmiegt sich die Höhenabnahme der Einzelkristalle der Kurve für Höhenabnahme des Gesamtblockes an (vgl. Einzelkristalle 2, 3, 4 der Abb. 83).

Auch die Messungen decken somit kritische Punkte der Verformung und damit zwei bzw. drei unterschiedliche Walzstadien auf.

c) Bedeutung innerer (kristallographischer) Gleitlamellen.

Um ihrem Verformungsbestreben zu genügen, bedienen sich die Kristalle weitgehend der Unterteilung in „kristallographische Gleitlamellen“[1]).

[1]) Wir legen Wert darauf, das Verhalten der kristallographischen Gleitlamellen, und nicht lediglich der Gleitflächen zu verfolgen. Des Ausdruckes Gleitlinien, der bislang wohl am häufigsten angewendet wird, bedienen wir uns ausdrücklich nicht.

Digitized by Google

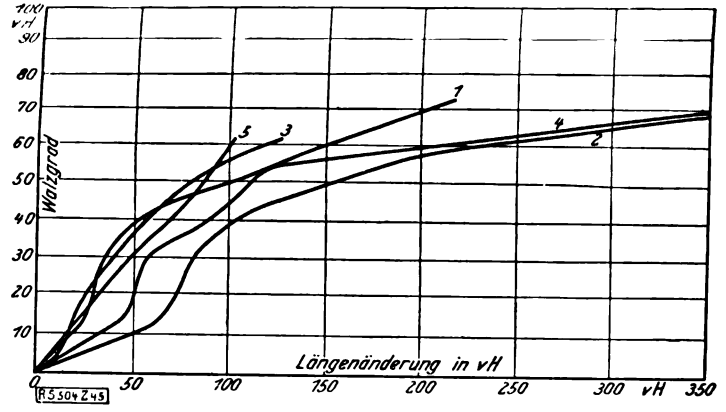


Abb. 82. Unterschiedliche Längenänderung einiger Vertikalkristalle (*V*).

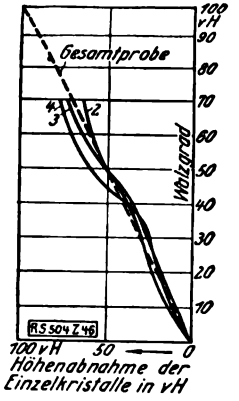
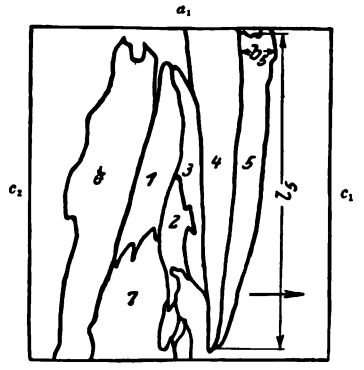


Abb. 83. Vergleich der Höhenabnahme des Gesamtblöckchens (Walzgrad) mit der Höhenabnahme einiger Vertikalkristalle (*V*).



Lage von Vertikalkristallen. Ansicht der Seitenfläche b_1. (Zu Abb. 82 und 83.)

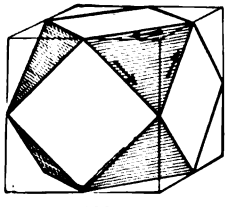


Abb. 84

Abb. 84. Modell eines im kubischen System kristallisierenden Metalles (Aluminium).

Die Oktaederfläche (schraffiert) unter 54° 44′ gegen die Würfelfläche geneigt, ist eine kristallographische Gleitfläche der kristallographischen Gleitlamellen. Die Kanten der Dreiecke (durch Pfeile bezeichnet) sind parallel zu den kristallographischen Gleitrichtungen.

Abb. 85. Seitenfläche b_1. Verjüngung der Kristalle unter Einstellung von Gleitlamellen in die Walzrichtung, z. T. Schleppung kristallographischer Gleitlamellen. Besonders große Verschiebung an der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle.

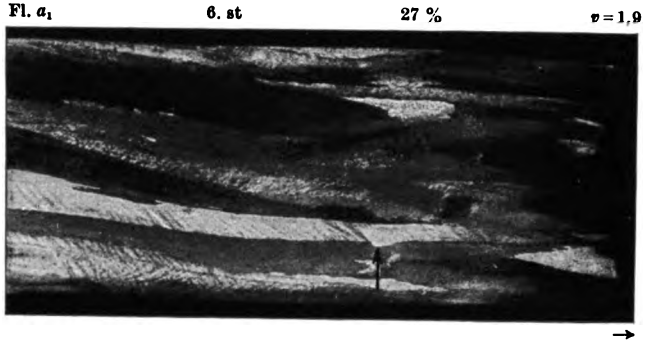


Abb. 85.

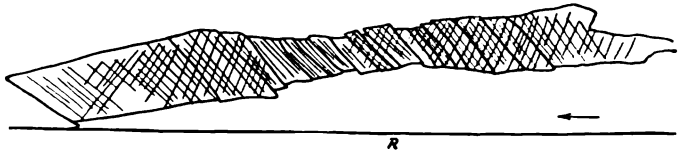


Abb. 86 a. Zerteilung eines Längskristalles durch kristallographische Gleitlamellen. Zwei Systeme von sich kreuzenden kristallographischen Gleitlamellen. Die Gleitung ist jedoch hauptsächlich nach einer Richtung erfolgt. (Rechte Seitenfläche eines zusammengesetzten Stäbchens.)

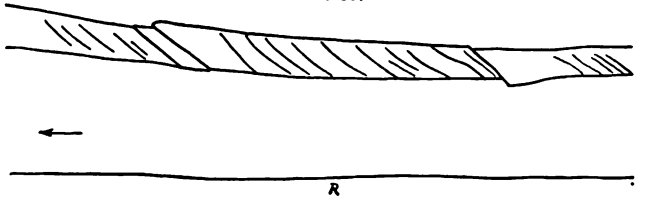


Abb. 86 b. Zerteilung eines Längskristalles in drei große Teile durch kristallographische Gleitlamellen, längs deren Gleitflächen starke Bewegungen stattgefunden haben und durch zahlreiche Gleitlamellen, die nur weniger sichtbar bewegt sind. (Mit Pfeil bezeichneter Kristall, Abb. 85.)

Digitized by Google

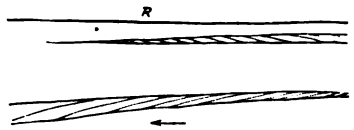


Abb. 87. Zwei sich in entgegengesetzter Richtung verjüngende Stengelkristalle, deren Gleitlamellen sich entsprechend der Verjüngung immer flacher einstellen (Abb. 90).

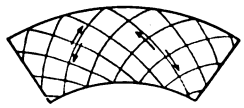


Abb. 88. Lage der kristallographischen Gleitlamellen und Gleitflächen in einem gebogenen Kristall. Die Bewegung benachbarter Lamellen (schematisch) vollzieht sich in entgegengesetzter Richtung (durch Pfeile bezeichnet), wobei die Gleitlamellen verbogen werden.

Fl. a_1 5. st 28 % $v = 1{,}8$

Abb. 90 a. Obere Walzfläche. (Mitte *Q*-Kr., Seite *L*-Kr.) Verschieden starkes Ausweichen einzelner Kr.

Die kristallographischen Gleitflächen, die diese Lamellen begrenzen, sind bei Reinaluminium (das im kubischen System kristallisiert) die Oktaederflächen und stehen daher unter 54° 44′ zur Würfelfläche geneigt (Abb. 84). Das „kristallographische Gleiten" selbst erfolgt in den Diagonalen der Würfelfläche, welche den Kanten der Dreiecke (Abbildung) entsprechen.

Am besten ausgeprägt sind Gleitlamellen der verschiedensten Art bei Längskristallen der zusammengesetzten Blöckchen.

Fl. b_1 3. st 14% $v = 1{,}0$

Abb. 90 b. Seitenfläche b_1. $V + L + D$-Kristalle.

Fl. b_1 4. st 20% $v = 1{,}0$

Abb. 90 c. Seitenfläche b_1. $L + E$-Kristalle.

Fl. b_1 8. st 28 % $v = 2{,}9$

Abb. 89 a. Seitenfläche b_1. $V + L + D$-Kristalle. Scharfe Trennzone zwischen den parallel und senkrecht stehenden Kristallen. Scharfes Umbiegen der senkrecht stehenden Kr.; kristallographische Gleitlamellen.

Makroskopisch sind Gleitbewegungen an manchen Kristallen zu beobachten, an denen parallele Liniensysteme — offenbar Schnittlinien von Gleitflächen (bei einer Verformung von 20—75 %) erscheinen. In der Regel treten nur ein System solcher Gleitflächensysteme bzw. die durch sie abgegrenzten Gleitlamellen auf (Abb. 87).

Mitunter treten auch zwei sich kreuzende Systeme von kristallographischen

Digitized by Google

Gleitlamellen in ein und demselben Kristall auf. (Abb. 86 a). Ein ausgeprägtes Abgleiten der Lamellen tritt in der Regel nur in der einen Richtung ein (Abb. 85 und Skizze Abb. 86 b).

Auch gekrümmte Gleitlamellen wurden wiederholt beobachtet. Die Krümmung ergibt sich erfahrungsgemäß dann, wenn sich der Kristall bei der Gleitung verbiegt (Abb. 88)[1]).

Es läßt sich so auch makroskopisch beobachten, wie die Gleitflächen der Kristalle sich der neuen, veränderten Gestalt anpassen.

Hierbei wurde in der Regel eine Veränderung der Lage der Gleitflächen

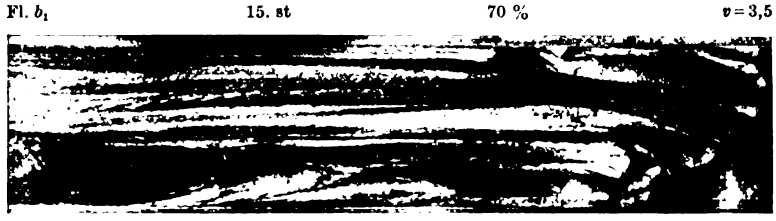


Abb. 89 b. (Dieselbe Probe wie Abb. 89.) Schließlich auch Einpassung der senkrecht stehenden Kristalle.

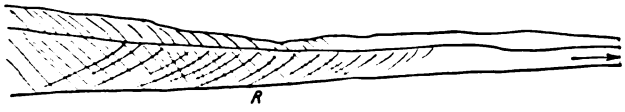


Abb. 91. Zwei benachbarte Kristalle, getrennt durch eine scharfe Überschiebungsgleitfläche, zerteilt in kristallographische Gleitlamellen, deren Flächen im Winkel zueinander stehen (Abb. 85).

Abb. 92. Vertikalkristall, dessen ursprünglich fast quadratisches Ende etwa um das Siebenfache gelängt ist; zerteilt durch Gleitlamellen, die es dem Kristall ermöglichen, sich zu biegen (obere Walzfläche, Abb. 65; 80% Vertormung).

Abb. 93. Überschiebung eines Kristalles (*Kr* 1) über einen anderen (*Kr* 2). Der äußerste Teil des überschobenen Kristalles (*ü*) wird leicht beim Walzen abgetrennt und gibt dann zu unterschiedlichen Reflexen Anlaß.
O.W. = Obere Walzfläche.
ü = Überschiebungsfläche.

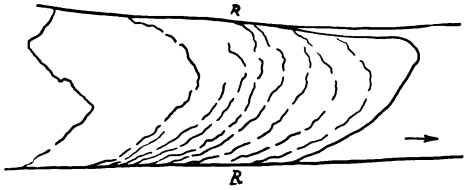


Abb. 94 a. Höhenabnahme eines ursprünglich vertikal gestellten Kristalles unter Zerreißerscheinungen.

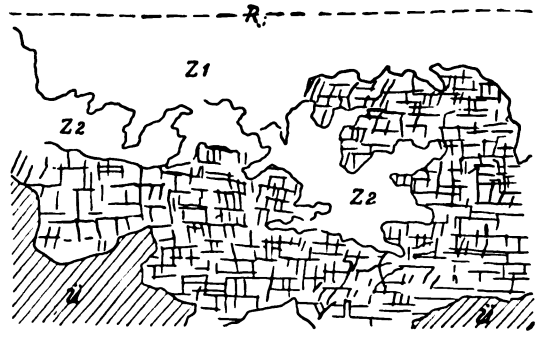


Abb. 94 b. Zerteilung der Randzone der oberen Walzfläche eines Kernkristallblöckchens. Störung des Systemes sich kreuzender Längs- und Querrippen unter Zerteilung und Abbiegen einzelner Rippenteile in die Walzrichtung.
R = ehemalige Begrenzung der Randzone.
Z_1 = völlig zerrüttete Randzone.
Z_2 = Zone mittlerer Zerrüttung.
Ü = übergreifende Nachbarkristalle.

beobachtet in der Weise, daß sich der Winkel der Kristalle in Richtung der Längung verkleinerte (Abb. 89 a und b).

Längs der Korngrenzen sind die Gleitlamellen manchmal geschleppt (Skizze Abb. 91); in den meisten Fällen schienen sie aber, wenigstens makroskopisch, scharf mit den Korngrenzen abzuschneiden (Abb. 85 und 86; Abb. 65; Skizze Abb. 92).

Verschieben sich die einzelnen Lamellen jedoch um größere Beträge, so greifen sie in die benachbarten Kristalle ein und wirken wie Riegel. Bei manchen Kristallen hat man den lebhaften Eindruck, daß sie durch diese Verzahnung verfestigend auf das Kristallgefüge wirken müssen, Abb. 88 und 91.

[1]) Vgl. O. Mügge: Neues Jahrb. f. Min. u. Krist. 1898, S. 171; I. H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid: Z. Phys. Bd. 12, S. 58—116. 1922.

Digitized by Google

Auch in Verbindung mit der parallel zur Längsachse verlaufenden Aufblätterung von Kristallen wurden Querverschiebungen von Lamellengruppen, die vielleicht mit Unterindividuen identisch sind, beobachtet (Skizze Abb. 91).

d) Hemmungs- bzw. Gleiterscheinungen an den Korngrenzen, den Grenzen der Unterindividuen und den Rippen des Skeletts.

Die Erzeugung einer Walztextur ist von gesetzmäßigen Erscheinungen an den Korngrenzen benachbarter Kristalle und innerhalb des Gefüges begleitet, die einerseits Hemmungen, anderseits ein erleichtertes Gleiten oder gar eine Trennung an den Korngrenzen bewirken.

Wir haben besonders darauf geachtet, diese verschiedenen Erscheinungen zu unterscheiden, ihr Zusammenwirken und ihre relative Häufigkeit zu ermitteln.

α) Korngrenzenbehinderung.

Es wird in der Regel nur betont, daß die Korngrenzen — als Zonen der Inhomogenität — die relative Bewegung benachbarter Kristalle gegeneinander behindern.

Die makroskopischen Kennzeichen dieser Hemmungen sind bei bewegten Nachbarkristallen Schleppungserscheinungen der Metallmasse an den Korngrenzen, bei Einzelindividuen das Voreilen oder Zurückbleiben der Kernmasse des Kristalls gegenüber den Korngrenzen. Sie werden bei den Versuchsblöckchen tatsächlich auch häufig beobachtet.

In Abb. 42 und 44 sieht man, wie Kristalle (Stengel- und Keimkristalle), die mit einem Ende an der Guß- oder Schnittseite des Blöckchens hervortreten, gewölbt erscheinen.

In den Abbildungen der Seitenflächen der Blöckchen (Abb. 22 bis 24 und 75) sieht man die gleiche Erscheinung.

Soweit die Erscheinung in den Abbildungen nicht an der Krümmung eingerissener Striche erkennbar ist, läßt sie sich aus unscharfen Stellen der Photographien schließen. Offenbar ergibt sich hieraus, daß die Metallmasse im Innern dieser Kristalle der Beanspruchung in stärkerem Maße nachgab als an den Korngrenzen.

Zwischen zwei Kristallen mit voreilender Kristallmasse treten manchmal auch Kristalle auf, bei denen diese gegenüber den Korngrenzen zurückgeblieben ist.

Ferner sieht man bei Kristallen, deren ungleich große Verschiebung gegenüber Nachbarkristallen feststellbar ist (Skizze Abb. 78a, b, Abb. 24 und 75) an den eingerissenen Strichen, daß die Metallmasse längs der Korngrenze geschleppt ist. (Schema Abb. 43.)

β) Korngrenzengleitflächen.

Bei benachbarten, parallel gelagerten Stengelkristallen sieht man häufig, daß sie sich ohne Schleppungserscheinungen aneinander vorbeibewegt haben. Bei den oben schon durch Abbildungen erläuterten ungleich schnell verschobenen Kristallen fällt die scharfe Grenzfläche auf (Abb. 24 und Abb. 78a und b).

Für den Fall, daß dieser aus der makroskopischen Betrachtung gewonnene Eindruck sich durch mikroskopische und feinbauliche Untersuchungen bestätigen sollte, würde dies bedeuten, daß die Korngrenzen auch Zonen des erleichterten Gleitens benachbarter Kristalle sein können. Man könnte dann von „Korngrenzengleitflächen" sprechen.

Aus dem Verhalten der Keimkristalle mancher Blöckchen jedenfalls ist zu folgern, daß beide Erscheinungen, zunächst eine Schleppung, sodann ein Gleiten der Kristalle längs der Korngrenzen eintreten können.

Die Keimkristalle lösen sich in der Regel, begünstigt durch ihre keilförmige Gestalt und durch die Ansammlung besonders hoher Gußspannungen (Feststellung durch Röntgenuntersuchung

Digitized by Google

Abschn. B III 2, S. 135 und 136) im Verlauf des Walzens bisweilen aus dem Verbande der Nachbarkristalle, indem sich an den Korngrenzen aus feinen Trennungsfugen allmählich Gleit- und Rißzonen (Zerrüttungszonen) herausbilden (Abb. 24, 75 und 77). An den Grenzflächen von Kriställchen, die herausfielen, sieht man ebenso wie an dem Negativ der verbleibenden Höhlungen mitunter glatte „Harnische" mit scharfen Striemen.

Gleiten untereinander liegende Nachbarkristalle in dem Bestreben, sich in eine und dieselbe Walzebene einzustellen, aneinander vorbei, so geschieht dies unter Herausbildung von Überschiebungsflächen (Skizze Abb. 93), an denen man ebenfalls Schleppungserscheinungen meist nicht beobachtet.

γ) Hemmung bzw. Gleitung an den Begrenzungen der Unterindividuen und den Rippen des Skeletts.

Ähnlich unterschiedlich wie die Korngrenzen verhält sich das Rippensystem und die Begrenzungen der Unterindividuen mancher Kristalle.

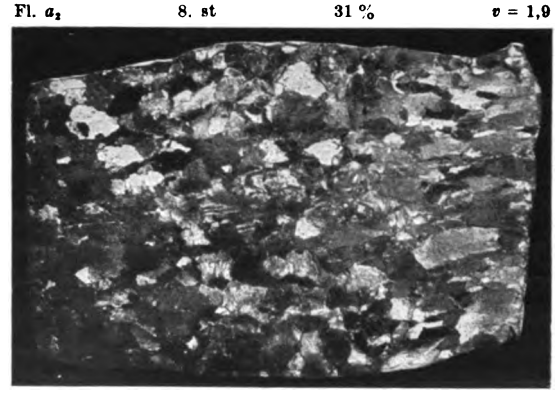
Die Längsrippen verschieben sich z. T. in der Weise gegeneinander, daß die Querrippen sich diagonal einstellen. Dies bedeutet eine ungleichmäßige Bewegung einzelner Rippen oder Gruppen von Rippen (Subindividuen), die als Gleitvorgänge an der Grenzfläche der Längsrippen aufgefaßt werden können.

Schleppungserscheinungen, die man an den Enden der Querrippen vielfach beobachtet (Abb. 32) und Skizze Abb. 43, 45a und b) sind ein Zeichen dafür, daß die Grenzen der Längsrippen zunächst Zonen der Hemmung sind. Für den Fall, daß sich Schleppungserscheinungen nicht beobachten lassen, wäre zu untersuchen, ob nicht ein hemmungsloses Gleiten stattgefunden hat.

e) Trennungserscheinungen an den Korngrenzen, den Grenzen der Unterindividuen und den Rippen des Skeletts.

In diesem Zusammenhang erscheint es von besonderer Bedeutung, daß auch Trennungserscheinungen beobachtet worden sind, die kristallographisch vorgezeichneten Zonen folgen.

Im mittleren Stadium der Verformung treten insbesondere bei den Vertikalkristallblöckchen (Abb. 61) und den Kernzonenblöckchen (Abb. 94b) Brucherscheinungen auf, die, ausgehend von den Randzonen, manchmal den ganzen Probekörper durchqueren. Die Reißzonen sind auf der oberen und unteren Walzfläche sowohl (Abb. 29, 30, 63, 64 und 95) als auch an den Seitenflächen der Blöckchen (Abb. 56, 57, 58, 96 und 97) zu sehen.



← Abb. 95. Keimkristalle. (Gußende) Trennung längs der Korngrenzen.

Die Mehrzahl der Risse, aus denen sich die Zonen zusammensetzen, folgt den Korngrenzen von Kristallen. Zwischen den Kristallen entstehen z. T. klaffende Lücken, die es den Individuen ermöglichen, sich selbständiger zu bewegen, auch lassen sie eine Zerteilung des Kristallinnern zu.

Ausgehend von den Korngrenzenrissen, springen feinere Risse ins Innere der Einzelindividuen vor. Diese folgen den Grenzen der inneren Struktur, und zwar in der Weise, daß Gruppen von

Digitized by Google

Längs- und Querrippen, die anscheinend als Unterindividuen aufzufassen sind, abgetrennt werden (Abb. 63a und b und Skizze Abb. 61, 94).

III. Formänderung durch Zerteilung des Metalls und Verknetungen der Metallmasse, die nicht durch kristallographische Gesetzmäßigkeiten bedingt sind.

Auch Zerteilungen der Probekörper und Verknetungen von Metallmasse, die anscheinend nicht durch erkennbare kristallographische Gesetzmäßigkeiten bedingt sind, dienen in späteren Stadien des Walzvorganges mit zur Erzielung einer Walztextur.

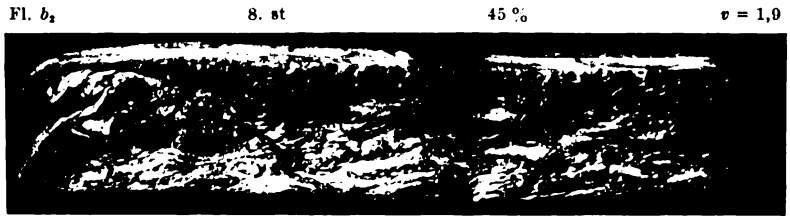


Abb. 96. Keimkristalle. Lagenförmige Einstellung. Trennungsfugen an den Korngrenzen. →

In erster Linie wirken hier Bruchbildungen längs gesetzmäßig zum Spannungsfeld angeordneten Zerrüttungszonen, in denen die wirksamen Spannungen höchste Grenzwerte haben (Mohrsche „Linien").

Bei den grobkristallinen Probekörpern wurden im Anfangsstadium der Verformung wiederholt derartige „Knitterzonen" beobachtet, längs denen die Kristalle besonders stark verformt waren. Späterhin traten diese Bruchbildungen hinter den Erscheinungen der kristallographisch orientierten Umformung zurück.

Abb. 97. Interkristalline Risse und Brüche.

Ferner rechnen wir hierzu die gesetzmäßig geformten und angeordneten Zerreißzonen, die, meist in der Mitte der Metallbänder als „Überzieh- bzw. Überwalzerscheinungen" bekannt sind (Skizze Abb. 98). Sie treten hier meist in Verbindung mit einer Aufblätterung der Kristalle auf (Abb. 47, Skizze Abb. 48).

Abb. 98. Überzogener Kristall.

Auch an den Randzonen der gewalzten Bänder beobachtet man von einem Walzgrad von rund 75% ab feine Risse (vgl. Abb. 50), die bei höheren Verformungsgraden eine mittlere Tiefe von etwa $1-2^1/_2$ mm erreichen (vgl. Abb. 65). Diese Rißbildung tritt am stärksten in der Mitte des Walzgutes ein, bei den stärksten Walzgraden jedoch in verfeinertem Maße auch am Kopf- und Fußende. Die Risse bilden sich sowohl innerhalb der Kristalle als auch an den Korngrenzen und stehen annähernd senkrecht zur Walzrichtung.

Die Ursache dieser Rißbildung ist in einer Erschöpfung der Formänderungsfähigkeit der Kristalle zu suchen.

Bei den höchsten Walzgraden tritt infolge der Kombination von plastischer und klastischer Verformung eine mehr unregelmäßige Verknetung der Metallmassen ein.

An den Enden des Walzgutes schließt sich über dem im Mittelstreifen zurückbleibenden Material infolge des scharfen Umbiegens das voreilende obere und untere Metallblatt zusammen und quetscht dabei einen linsenförmigen Metallwulst im Sattel der Falte wie einen Fremdkörper heraus (Abb. 24). Bei

Digitized by Google

den höchsten Verformungsgraden schließt sich der obere und untere Schenkel der Falte zusammen. Dabei findet aber keinerlei Verschweißung der Metallblätter statt, denn schon bei starker Ätzbehandlung lösen sich die Schichten voneinander los.

An den aufgerissenen Rändern des Walzgutes schiebt sich in die Spalten (vgl. Stelle *a* und *b* der Abb. 99) eine wulstförmige Platte *c* aus den darunter liegenden Schichten ein und dringt bis zur Oberfläche vor (vgl. Abb. 100), ähnlich wie bei den in der Geologie sog. Durchspießungsphänomenen [1]).

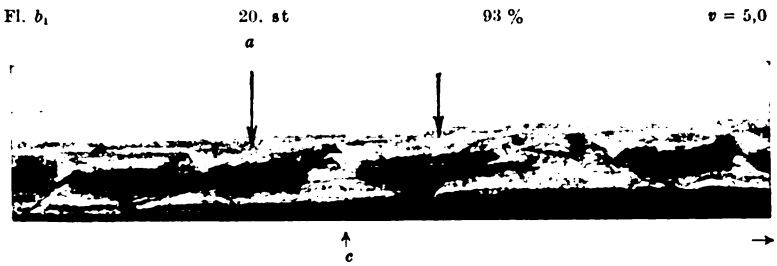


Abb. 99. Zerspaltung zwischen *a* und *b* und Einpressung von Metallmasse (Durchspießung) bei *c*.

IV. Bestätigung der Walztextur durch feinbauliche Erscheinungen.

Die durch die makroskopischen Beobachtungen feststellbare Einstellung einer Walztextur wird durch feinbauliche Erscheinungen bestätigt. Diese sind einmal Erscheinungen gewöhnlicher Optik (Reflexionserscheinungen), sodann Erscheinungen der Röntgenoptik.

1. Reflexionserscheinungen (Helligkeitsunterschiede).

Bei der Prüfung des optischen Verhaltens benachbarter Kristalle im geätzten Zustand ergibt sich, daß die im Gußzustand stark unterschiedlichen Reflexe sich mit fortschreitender Verformung allmählich ausgleichen. Doch lassen sich auch bei stärkster Verformung an den einzelnen Kristallen Intensitätshöchstwerte — allerdings mit beträchtlicher Streuung — feststellen (Abb. 76), insbesondere Abb. 33, ferner Abb. 66 und Abb. 69). Die Ausgleichung der Helligkeitsunterschiede beweist somit eine annähernde Gleichorientierung der Kristalle (bzw. ihrer Ätzflächen). Die Längskristallblöckchen erweisen sich hiernach im Endzustand als weniger stark verformt als die Vertikal- und Querkristallblöckchen, deren Kristalle weit stärker verknetet sind.

Ausreichend klare Reflexe erscheinen nur, wenn man die Proben nach jedem Walzstich frisch ätzt. Denn es schmiert sich, besonders an den Angriffsflächen der Walzen, Metallmasse über den Schliff (vgl. S. 150), welche die unterschiedliche Reflexion der darunter liegenden Kristalle überdeckt. Diese Haut ist so dünn, daß sie bei der mikroskopischen Ätzung sehr leicht abgelöst wird.

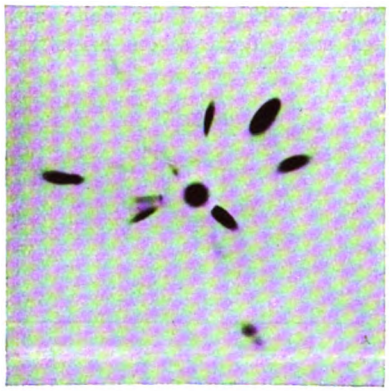
2. Röntgenographische Erscheinungen.

Mit fortschreitender Verformung ändert sich, wie schon verschiedentlich erwähnt, auch das Röntgenbild. Im Lauebild verzerren sich zunächst die einzelnen Flecken, und bei höheren Verformungen entsteht eine symmetrische Strahlenfigur. Die Verzerrung der einzelnen Flecken ist als Verkrümmung der einzelnen Kristallteile (Gitterbereiche) zu deuten, die nun nicht mehr wie im ungestörten Kristall einheitlich reflektieren. Die symmetrische Strahlenfigur ist ein Kennzeichen dafür, daß die Kristallteile gewisse Lagen bevorzugen, in die sie sich mit zunehmender Verformung einstellen. Es entsteht also eine Gleichrichtung der Kristallteile, die wir als Walztextur (bzw. Walzstruktur) bezeichnen. (Vgl. S. 147.)

Abb. 100. Gesetzmäßige Einpressung von Metallmasse der unteren Partien der Metallbänder in Spalten der oberen und umgekehrt (Durchspießung).

[1]) Seidl, E.: Schürfen, Belegen und Schachtabteufen auf deutschen Zechstein-Salzhorsten. Arch. f. Lagerstättenforsch. 1921, Heft 26; s. a. Kali-Z. 1921, S. 319 u. ff.

Digitized by Google



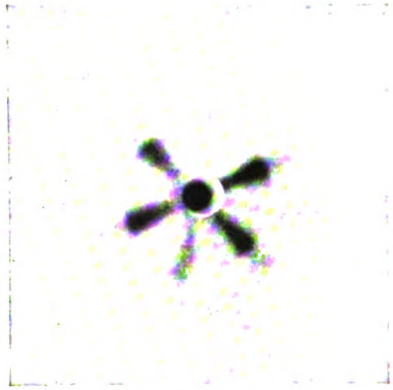
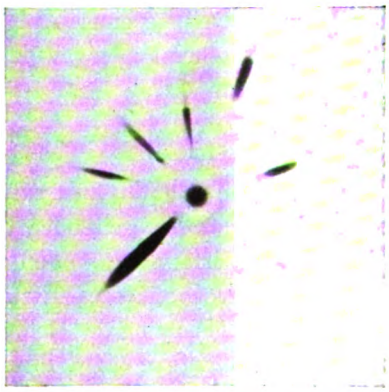


Abb. 100a. (25% Verformung.) Abb. 100b. (70% Verformung.)

Abb. 100a und b. Lauebilder eines Längskristallblöckchens.



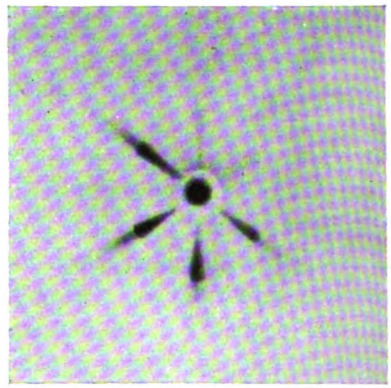
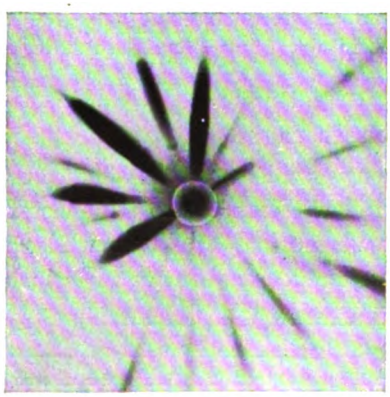


Abb. 101a. (25% Verformung.) Abb. 101b. (70% Verformung.)

Abb. 101a und b. Lauebilder eines Querkristallblöckchens.



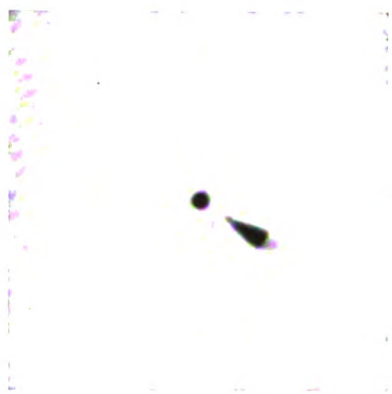


Abb. 102a. (25% Verformung.) Abb. 102b. (70% Verformung.)

Abb. 102a und b. Lauebilder eines Vertikalkristallblöckchens.

Abb. 100—102. Lauebilder von gewalzten Blöckchen mit *L*-, *Q*- und *V*-Kristallen. Durchleuchtung von Querschliffen senkrecht zur Walzebene und Walzrichtung. (*Q. R.*): Quer-Richtung || zu den Walzachsen liegt vertikal.

In jeder Reihe erkennt man mit zunehmendem Walzgrad eine wachsende Symmetrie der Sternfigur (Asterismus), die auf eine Gleichrichtung der Kristallelemente (Deformationsstruktur) beim Walzen hindeutet. Die größte Symmetrie zeigt das Längskristallblöckchen. Dies beweist eine weitestgehende Gleich-

Digitized by Google

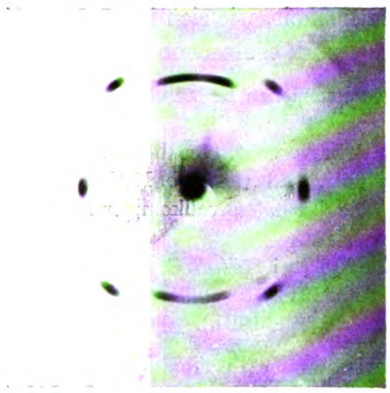


Abb. 103. Kombinationsaufnahme einer stark gewalzten Aluminiumprobe. Feinkristallines Haufwerk, 99,6% verformt.

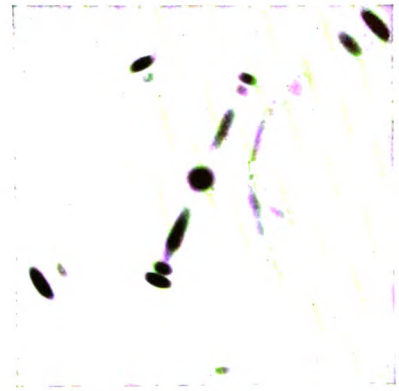


Abb. 104. Kombinationsaufnahme einer stark gewalzten Aluminium-Einkristallprobe. 96% verformt.

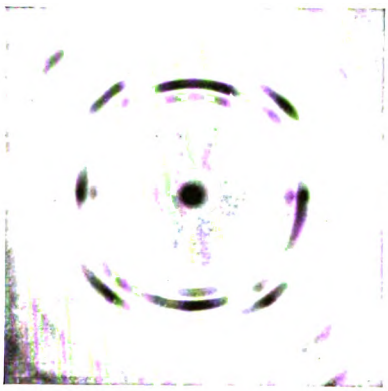


Abb. 105. Kombinationsaufnahme eines um 99% verformten Kernkristallblöckchens (Querschliff).

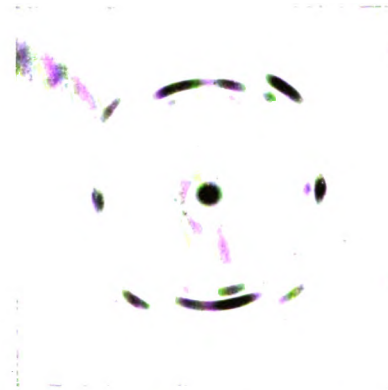


Abb. 106. Kombinationsdiagramm eines um 99% verformten Längskristallblöckchens (Querschliff).

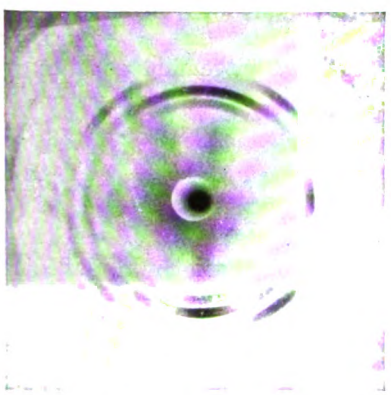


Abb. 107. Kombinationsdiagramm eines um 99% verformten Querkristallblöckchens (Querschliff).

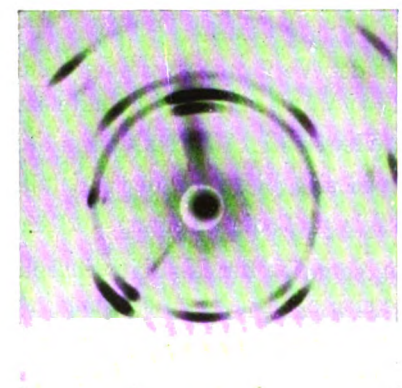


Abb. 108. Kombinationsdiagramm eines um 99% verformten Vertikalkristallblöckchens (Querschliff).

Abb. 103—108. Kombinationsaufnahmen von stark gewalzten Aluminiumproben (Molybdän-*K*-Strahlung). Durchleuchtung senkrecht zur Walzebene, Walzrichtung (*W. R.*) vertikal.

richtung als bei den anderen, besonders als beim Vertikalkristallblöckchen. Bei letzterem sind die Asterismusstreifen bei der geringsten Verformung sehr breit, was ein Kennzeichen einer besonders starken Verkrümmung der Kristallteile ist.

Digitized by Google

An Hand der Röntgenbilder sieht man mit aller Deutlichkeit, wie sich im Verlauf der Verformung die Kristalle fortschreitend in die Walzrichtung und Walzebene einstellen.

Und zwar ergibt sich aus den Abb. 100 bis 102, daß die verschiedenen Kristallarten sich hierbei verschieden verhalten.

Die Längskristalle zeigen, wie aus Abb. 100a (25% WG) hervorgeht, eine besonders geringe Verzerrung der Interferenzpunkte, also Verkrümmung der Kristallteile, und wie Abb. 100b zeigt, eine gute symmetrische Anordnung der Sternfigur nach (70% WG), d. h. eine besonders vollkommene Herausbildung der Walztextur.

Hingegen ist bei den Vertikalkristallen die Verzerrung der Punkte (bei 25% WG, Abb. 101a) besonders groß, die Einstellung der Deformationsstruktur (bei 70% WG, Abb. 101b) besonders schlecht.

Die Querkristalle nehmen eine Mittelstellung ein (Abb. 102a und 102b).

Es ergibt sich also aus den Aufnahmen, daß die Vertikalkristalle sich besonders ungleichmäßig und ungünstig verhalten. Die besonders starken Verkrümmungen, die diese Kristalle erleiden, stehen auch in Übereinstimmung damit, daß ihre „Zugfestigkeit" höher als die der anderen Proben ist, wie in Abschnitt V gezeigt wird.

Auch Kombinationsaufnahmen senkrecht zur Walzrichtung von Proben, die bis auf 99% heruntergewalzt wurden, zeigen die unterschiedliche Einstellung der verschiedenen Kristalle in die Walztextur.

Zum Vergleich ist in Abb. 103 das Kombinationsdiagramm einer stark gewalzten, feinkristallinen Probe mit nahezu ideal erreichter Walztextur und in Abb. 104 die Aufnahme eines gewalzten einzelnen Aluminiumkristalles wiedergegeben. Aus diesen letzten Aufnahmen geht hervor, daß man als ideale Walztextur von Aluminium eine Anordnung anzusprechen hat, bei der sämtliche Kristallteile des verformten Körpers so liegen, daß eine Rhombendodekaederebene (110) parallel zur Walzebene, die kristallographische Richtung (112) parallel zur Walzrichtung liegt. Hierbei können die Kristallteile zwei zueinander spiegelbildliche Lagen einnehmen. Im feinkörnigen Haufwerk verteilt sich die Hälfte der Kristallteile auf die eine Lage, die andere Hälfte auf die andere Lage. Die Teile eines einzelnen Kristalls hingegen stellen sich, wie Abb. 104 zeigt, nur in eine dieser beiden Lagen ein. Eine ideale Lage würde jedoch überhaupt keinen Lichteffekt mit monochromatischem Röntgenlicht geben, da hierzu eine bestimmte Bedingung zwischen der Lage der Kristallteile, der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und der Gitterkonstante (Abstand der Atome) erfüllt sein muß (Braggsche Reflexionsbedingung). Die tatsächlich auftretenden Interferenzen verdanken ihre Entstehung lediglich dem Umstande, daß die Einstellung in die Walztextur niemals ideal, sondern stets mit einer gewissen Streuung behaftet ist. Je größer die Streuung, desto breiter fallen die Interferenzen aus. Aus den dunkelsten Stellen der Schwärzungsflecken läßt sich dann die Anordnung bestimmen, genau jedoch erst unter Zuhilfenahme weiterer Aufnahmen in anderen Richtungen zum Blech.

Soll der Verformungsvorgang eines Kristallhaufwerkes im Röntgenbild genauer verfolgt werden, so wären also drei Punkte zu beachten:

1. Wieweit die Anordnung von der idealen abweicht,
2. wie sich die Teile der Kristalle (Gitterbereiche) auf die beiden Lagen verteilen,
3. Wie groß die Streuung der Anordnung ist.

Ein Vergleich der Kombinationsbilder der verschiedenen Proben zeigt nun, daß die Kernkristalle sich der idealen Anordnung in allen drei Punkten am weitesten nähern (Abb. 105). Bei den Längskristallen scheint die eine Lage stärker vertreten zu sein als die andere (Abb. 106). Diese beiden Proben zeigen im Röntgenbilde die geringste Abweichung von der feinkörnigen Vielkristallprobe. Die Einstellung ist sehr weitgehend, die Streuung jedoch erheblich größer als bei dieser.

Bei den beiden anderen Proben (Abb. 107 und 108) sind die Verkrümmungen der Gleitflächen so groß und die Einstellung so ungleichmäßig, daß eine einigermaßen zuverlässige Bestimmung der Walztextur aus diesen Aufnahmen nicht möglich ist.

Digitized by Google

V. Bestätigung der Walztextur durch die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung der Metallbänder.

Schließlich wurden Proben verschiedener Stellen der Metallbänder des letzten Verformungsgrades (99%) (5,5 cm Meßlänge, 0,40—0,80 qmm Querschnitt) auf ihre „Festigkeit" und Bruchdehnung hin im normalen und rekristallisierten Zustand geprüft.

Denn es besteht die begründete Vermutung[1]), daß bei grobkristallinen Metallen — wie den im vorliegenden Fall untersuchten Proben — zwischen der Festigkeit und der Ungleichmäßigkeit der Verformung, also dem Grade der zurückbleibenden Verspannung (verborgen elastische Spannungen nach Heyn) ein Zusammenhang dahingehend besteht, daß eine höhere Festigkeit mit höheren Verspannungen zusammenfällt.

Es schien daher ein Schluß von der Festigkeit auf den Spannungszustand möglich.

Das Ergebnis der Festigkeitsversuche ist für die verschiedenen Kristallarten in Zahlentafel 3 zusammengestellt worden.

Es wurden jedesmal an verschiedenen Stellen (Anfang, Mitte und Ende) des Bandes mindestens je drei Stäbchen am Rande und in der Mitte herausgearbeitet, um ein unterschiedliches Verhalten der Randzonen mit den Mittelzonen der gewalzten Bänder feststellen zu können. Die Entnahme erfolgte in der Weise, daß die Dehnungsrichtung beim Zugversuch mit der ursprünglichen Walzrichtung zusammenfiel. Die Versuchsdauer betrug bei allen Proben ungefähr 9 sk.

Die vier Probestreifen unterscheiden sich, wie aus den Zahlen der Zahlentafel hervorgeht, in bezeichnender Weise. Die Festigkeit ist bei den Vertikalkristallen am größten, bei den Längskristallen am geringsten (etwa 30% kleiner). Eine mittlere Stellung nehmen die Querkristalle und die Kristalle der Kernzone ein.

In verschiedenen Teilen eines und desselben Walzstreifens weichen die Festigkeitswerte nur wenig voneinander ab. Insbesondere gilt dies für die Rand- und Mittelzone. Lediglich am Kopfende hatten die Blöckchen mit Querkristallen und Kristallen der Kernzonen eine etwas niedrigere Festigkeit.

Zahlentafel 3.

Ergebnisse der Festigkeitsprüfung verschiedenartiger Kristallblöckchen im gewalzten Zustand (99% Walzgrad).

Block mit		Längskristalle		Querkristalle		Vertikalkristalle		Kernzonenkristalle	
		Mittelwert	Fehlergrenze %	Mittelwert	Fehlergrenze %	Mittelwert	Fehlergrenze %	Mittelwert	Fehlergrenze %
Zugfestigkeit (kg/qmm)	hartgewalzt	15,1	± 2,5	18	± 2	20,3	± 1,5	19,2	± 1,6
	geglüht	5,5	± 4,0	7,1	± 1	8,1	± 1,5	7,5	± 2,5
Bruchdehnung %	hartgewalzt	1	± 10	1	± 10	1,2	± 10	1	± 10
	geglüht	13,6	± 4	16,3	± 4	20,5	± 0,5	19,1	± 2
Zahl der Proben	hartgewalzt	11		11		8		16	
	geglüht	3		4		3		6	

Zur Beurteilung der Genauigkeit sind die Fehlergrenzen in % unter ± beigefügt.

[1]) Sachs, G.: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 85—93. 1925.

Digitized by Google

Die Dehnung ist bei sämtlichen Proben, wie allgemein bei stark kaltverformten Stoffen, sehr gering.

Zu analogen Ergebnissen führte schließlich die Rekristallisation der verschiedenartigen Blöckchen (durch 1 st Glühen bei 500°).

Die höchste Festigkeit und Bruchdehnung zeigten die rekristallisierten Körner der Vertikalkristallprobe, die geringste die der Längskristallprobe. Durchschnittlich ergab die Festigkeit nur $^2/_5$ der Festigkeit im hartgewalzten Zustand.

Auffälligerweise sind die Festigkeits- und Dehnungswerte der geglühten Proben beträchtlich kleiner, als sie sonst für geglühtes Aluminium bekannt sind (etwa 8—9 kg/qmm Zugfestigkeit, 30—40% Dehnung).

Man darf dies wohl auf die große Inhomogenität des Ausgangsmateriales zurückführen, welche einen nur geringen Zusammenhang der Kristalle bedingt. Es tritt daher wahrscheinlich schon vor Erreichung der Höchstlast der Bruch ein, zumal die Probestäbchen wohl eine erhebliche gleichmäßige Dehnung, aber keine merkliche Einschnürung erlitten.

Aus den Festigkeitswerten ergibt sich sonach in Übereinstimmung mit dem makroskopischen und röntgenographischen Befund, daß bei den am ungünstigsten beschaffenen Vertikalkristallblöckchen eine weit eingreifendere Verbiegung und Verkrümmung der Gitterteile stattgefunden hat, die viel erheblichere innere Verspannungen zur Folge hatte, als bei den günstiger zusammengesetzten, insbesondere bei den Längskristallen.

E. Gesamtergebnis.

Die makroskopische Untersuchung des Verhaltens von Aluminiumgußblöckchen mit verschiedenartig geformten und gelagerten Kristallen beim Kaltwalzen ergänzt durch mikroskopische und röntgenographische Beobachtungen sowie durch Festigkeitsversuche, führte zu folgendem Ergebnis:

1. Die dem Gesamtkörper durch den von Stich zu Stich verminderten Abstand der Walzen aufgezwungene Formänderung (Höhenabnahme, Längung, Breitung) überträgt sich auf die einzelnen Kristallgruppen, Kristalle und Kristallteile. Diese erleiden mit gewissen Abweichungen eine ähnliche Verformung wie der Gesamtkörper.

2. Bei diesem Vorgang zerteilt sich der einzelne Kristall in Unterindividuen, teils reißen auch Kristallteile längs Grenzen der Rippen des inneren Gußgefüges ab.

a) In geometrischer Hinsicht zeigen alle Kristalle und Kristallteile (Unterindividuen, Kristallelemente) das Bestreben, sich einer durch den Walzvorgang und den kristallographischen Aufbau des Aluminiums gegebenen Endlage („Walztextur") zu nähern.

b) Das Einzelindividuum vermag sich jedoch (entsprechend seiner besonderen Gestalt und Lage) gegenüber den Nachbarkristallen nur zum Teil eigenmächtig durchzusetzen, wodurch auch in energetischer Beziehung weitgehende Unterschiede entstehen.

Der Kampf der einzelnen Individuen führt zu verschieden starken inneren Verspannungen, welche im Verein mit der innigeren Verzahnung benachbarter Kristallteile gegenüber dem Gußzustande den erweiterten Begriff der Walztextur bilden.

3. Im einzelnen verhalten sich die Individuen (Stengel-, Keimkristalle, Haufwerkkristalle) bei der Erzeugung der Walztextur verschieden.

a) In geometrischer Hinsicht erreichen die Längskristalle die Walztextur am leichtesten und vollständigsten, die Vertikalkristalle am unvollständigsten. Die Kristalle des Haufwerks zeigen insgesamt ein mittleres Verhalten, wobei sich je nach ihrer Ausbildung und Lage gewisse Unterschiede ergeben.

Digitized by Google

b) Dementsprechend sind in energetischer Hinsicht die inneren Verspannungen und die dadurch bedingte Verfestigung der sich schließlich ergebenden Kristallbänder abgestuft. Das Längskristallband hat die geringste, das Vertikalband die höchste innere Verspannung und die größte Festigkeit.

4. Das Eigenleben der Kristalle und Kristallgruppen wirkt wiederum auf die Formänderung der Gesamtblöckchen zurück, so daß deren Längung und Breitung nur mittelbar von der durch die Walzstiche bedingten Höhenabnahme abhängt.

5. Die Beobachtungen des unterschiedlichen Verhaltens der Kristalle ließen es angezeigt erscheinen, drei Stadien der Formänderung zu betrachten, die durch kritische Verformungsgrade abgetrennt erscheinen.

F. Nutzanwendung.

Die Untersuchungen bringen eine Erklärung für die erfahrungsmäßig bekannte Tatsache, daß das Gußgefüge eines Stoffes von bedeutendem Einfluß auf seine Weiterverarbeitbarkeit auf mechanischem Wege ist.

Die Größe und Anordnung der Kristalle sowie ihre Lage zu den Hauptrichtungen der beanspruchenden Kräfte beeinflussen in hohem Maße das Verhalten der Kristalle unter dem Zwang der maschinellen Bearbeitung. Durch Verarbeiten einheitlich aufgebauter Walzblöcke läßt sich unter Umständen ein Material von angemesseneren Eigenschaften erzielen als durch Verwendung von gewöhnlichem Gußmaterial.

In manchen Fällen wird nach den vorliegenden Versuchen die Bearbeitbarkeit eines Gußblockes durch Abänderung der Bearbeitungsrichtungen verbessert und der Ausschuß verringert werden können.

Wechselseitige Druckversuche an Aluminium.

Von **G. Sachs** und **E. Schiebold**[1]).

Die Verformung von Kristallhaufwerken bewirkt sowohl Struktur- wie Eigenschaftsänderungen. Letztere werden häufig mit der Veränderung der Gestalt, die in der Regel mit der plastischen Verformung verbunden ist, in Beziehung gebracht. Es erschien daher von Interesse, den Einfluß einer solchen Verformung zu verfolgen, die die Gestalt des Körpers wieder von Zeit zu Zeit in der ursprünglichen Form wiederherstellt, wie es z. B. auch bei der Dauerbeanspruchung der Fall ist.

Die Veränderung des mechanischen Widerstandes und des Gefüges bei wechselseitiger Verdrillung von Kristallhaufwerken ist von P. Ludwik und R. Scheu[2]) verfolgt worden. Sie fanden eine einmalige und einseitige Erhöhung des Verformungswiderstandes (Verfestigung) bei der ersten Verdrillung, bei den nächsten Verdrillungen hingegen stets nur noch einen Richtungswechsel dieser Verfestigung in die Richtung der letzten Beanspruchung hinein[3]). Im Gefüge blieb die Korngestalt annähernd erhalten, jedoch bildeten sich im Innern der Körner allmählich Risse, die schließlich zum Bruche führten.

---

[1]) Original: Z. V. d. I. Bd. 69, S. 1557—61, 1601—04. 1925.

[2]) Ludwik, P. u. R. Scheu: Z. Bd. 67, S. 122. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 15, S. 68. 1923.

[3]) W. Ewald und M. Polanyi (Z. Phys. Bd. 31, S. 139. 1925) beobachteten die analoge Erscheinung beim wechselseitigen Biegen von Steinsalzkristallen. Hingegen haben wir bei mehrmaliger Verdrillung von Aluminiumkristallen ständig wachsende Verfestigung festgestellt.

Digitized by Google

Veränderung des mechanischen Widerstandes bei wechselseitigem Stauchen.

Als Verformungsvorgang wählten wir abwechselndes Stauchen von Aluminiumwürfeln [1]). (6,5—25 mm Kantenlänge) senkrecht zu den Würfelflächen. Die einzelne Stauchung betrug 3 bis 5% der Würfelkante. Nach einer größeren Zahl von Stauchungen wurden die Versuche abgebrochen, da die Würfel allmählich ausknickten und eine annähernd rhomboedrische Gestalt annahmen. Ungefähr gleichzeitig ging der Verformungswiderstand meist durch einen Höchstwert, so daß sich nicht entscheiden ließ, ob der folgende Lastabfall mit dem Ausknicken zusammenhing oder eintretende Ermüdung anzeigte. Ein Bruch erfolgte in keinem Falle, war auch durch längeres vorsichtiges Schmieden nicht zu erreichen [2]).

In den im folgenden wiedergegebenen Verformungskurven ist als Ordinate stets die wahre Spannung $s = \frac{P}{f}$ aufgetragen, worin P die Last und f der tragende Querschnitt sind. Da jedoch der Körper sich beim Druckversuch ausbaucht, kann der tragende Querschnitt f nur angenähert rechnerisch bestimmt werden. Ist V das Anfangsvolumen des Körpers, h_1, h_2, h_3 seine Abmessungen in den drei Richtungen und Δh_1 die erste Stauchung, so berechnen sich der Querschnitt f sowie die Längungen Δh_2 und Δh_3 der beiden anderen Kanten aus der Konstanz des Volumens [3]):

$$V = h_1 h_2 h_3 = (h_1 - \Delta h_1) f .$$

Also:

$$f = \frac{V}{h - \Delta h_1} .$$

Unter der Annahme, daß bei kleinen Stauchungen die beiden Querdehnungen einander gleich sind:

$$\frac{\Delta h_2}{h_2} \simeq \frac{\Delta h_3}{h_3} = \lambda$$

und das Produkt $\Delta h_2 \Delta h_3$ der Stauchungen gegenüber Δh_2 und Δh_3 vernachlässigt werden kann, wird:

$$f = (h_2 + \Delta h_2)(h_3 + \Delta h_3) = h_2 h_3 (1 + \lambda)^2 = h_2 h_3 (1 + 2\lambda)$$

und wird $h_2 h_3 = f_0$ gesetzt, so ist:

$$2\lambda = \frac{f - f_0}{f_0} ,$$

$$\Delta h_2 = h_2 \lambda ,$$

$$\Delta h_3 = h_3 \lambda .$$

Die Rechnung wird in gleicher Weise für die zweite Stauchung fortgesetzt, und zwar mit:

$$h_1' = h_2 + \Delta h_2 ,$$

$$h_2' = h_3 + \Delta h_3 ,$$

$$h_3' = h_1 + \Delta h_1$$

und

$$f_0' = (h_3 + \Delta h_3)(h_1 - \Delta h_1) .$$

[1]) Mit 99,6% Aluminiumgehalt in gegossenem sowie in geschmiedetem und ausgeglühtem Zustande (500° 1 st). Die gegossenen Würfel waren grobkörnig (Korndurchmesser 1—2 mm), die geschmiedeten feinkörnig bis mittelkörnig (Korndurchmesser 0,1—0,5 mm). Das Material war freundlicherweise vom Lauta-Werk zur Verfügung gestellt worden.

[2]) Hingegen konnte früher (Sachs, G.: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 55. 1924) durch wechselseitiges Schmieden einer Kupferprobe ein Abschiebungsbruch erzwungen werden. Die Unmöglichkeit, einigermaßen reines Aluminium auf diese Weise zu Bruch zu bringen, dürfte wohl mit der schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehenden Entfestigung zusammenhängen (Ludwik, P.: Int. Z. Metallogr. Bd. 8, S. 53. 1916).

[3]) Diese ist bei plastischen Verformungen mit ausreichender Genauigkeit gewahrt. Vgl. G. Sachs: Grundbegriffe der Mechanischen Technologie der Metalle, S. 176. Leipzig 1925.

Digitized by Google

Der so bestimmte Verformungswiderstand $s = \frac{P}{f}$ wächst entsprechend Abb. 1 mit zunehmender Verformung ständig an, bis nach einer Anzahl von Beanspruchungswechseln der schon erwähnte Höchstwert durchschritten wird. Der Stoff wird also unabhängig von der Veränderung der äußeren Gestalt verfestigt[1]). Als Abszisse ist zunächst die Summe $\frac{\Delta h_1}{h_1}$ der spezifischen Stauchungen bei einmaliger Druckwirkung in einer Richtung eingeführt.

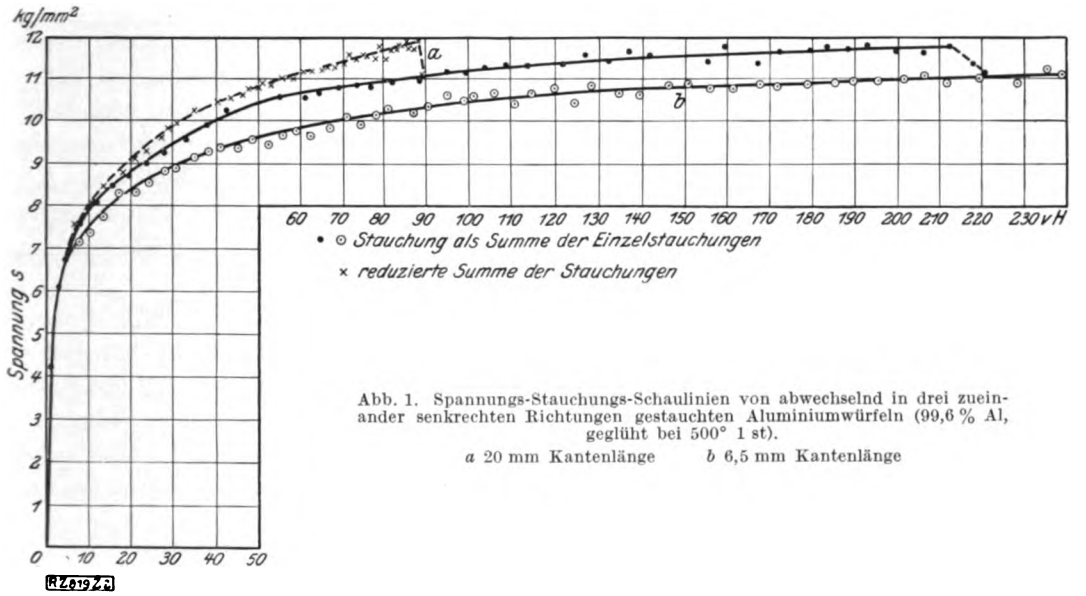


Abb. 1. Spannungs-Stauchungs-Schaulinien von abwechselnd in drei zueinander senkrechten Richtungen gestauchten Aluminiumwürfeln (99,6 % Al, geglüht bei 500° 1 st).
a 20 mm Kantenlänge *b* 6,5 mm Kantenlänge

Die auf diese Weise aufgetragene Verformungskurve wechselseitigen Stauchens läßt sich mit der Verformungskurve des gewöhnlichen Druckversuchs nicht vergleichen, weil bei diesem der Grenzwert der spezifischen Stauchung gleich 100%, bei wechselseitiger Stauchung hingegen der Betrag der Stauchung nicht begrenzt ist. Eine mögliche Vergleichsgrundlage läßt sich jedoch in der Weise schaffen, daß die Stauchungen ε_n um so geringer gewertet werden, je weiter die Verformung fortgeschritten ist, so als ob die vorangegangenen Stauchungen ε_1, ε_2, ε_3, ... ε_{n-1} eine Verringerung der Höhe bewirkt hätten. Also:

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta h_1}{h_1},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\Delta h_1'}{h_1'}(1 - \varepsilon_1),$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\Delta h_1''}{h_1''}(1 - \varepsilon_2)$$

usw.

Auch die gewöhnliche Stauchkurve kann wegen des Einflusses der Reibung in den Druckflächen nicht unmittelbar dem Versuch entnommen, sondern muß aus den Stauchkurven für Probekörper verschiedener Höhe extrapoliert werden[2]). Sie fällt dann bei kleinen Verformungen

[1]) Ludwik, P. u. R. Scheu: Z. Bd. 67, S. 122. 1923; vgl. auch Z. Metallkunde Bd. 15, S. 68. 1923.
[2]) Vgl. G. Sachs: Z. Metallkunde Bd. 16, S 55. 1924.

Digitized by Google

annähernd mit den Kurven solcher Probekörper zusammen, deren Höhe ihre Breitenabmessung überschreitet, weicht aber bei größeren Verformungen von diesen Kurven erheblich zu kleineren Verformungen ab. Die so auf den unendlich hohen Probekörper bezogene Stauchkurve wurde hier an Hand der Stauchkurven für vier Probekörper quadratischen Querschnittes von 20 mm Kantenlänge und 5, 10, 20 und 40 mm Höhe bestimmt.

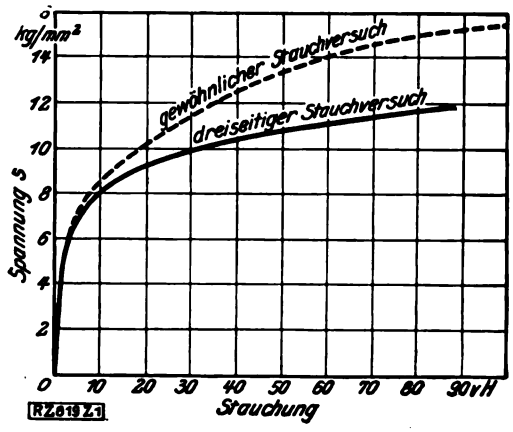


Abb. 2. Spannungs-Stauchungs-Schaulinien für Aluminium (99,6 %, geglüht bei 500° 1 st). Querschnitt quadratisch.

Der Vergleich der Verformungskurven in Abb. 2 für den gewöhnlichen und den wechselseitigen Stauchversuch lehrt, daß die Verfestigung bei gewöhnlichem Stauchen nach gleicher Verformung größer ist als bei wechselseitigem Stauchen. Sobald also „Prüffluß" und „Reckfluß" nicht übereinstimmen[1]), ist die Verfestigung geringer als im Falle der Gleichrichtung.

Veränderung des Gefüges.

Die Gefügeänderungen bei gewöhnlichen Verformungsvorgängen, wie Streckung der Körner, Auftreten von Gleitlinien usw., sind häufig beschrieben worden. Hier seien daher lediglich die Veränderungen in der Reflexion gegossener Proben durch starkes wechselseitiges Kaltschmieden beschrieben. Abb. 3 zeigt einen mit Flußsäure und Salzsäure[2]) scharf geätzten Würfel aus einem

2 × vergrößert

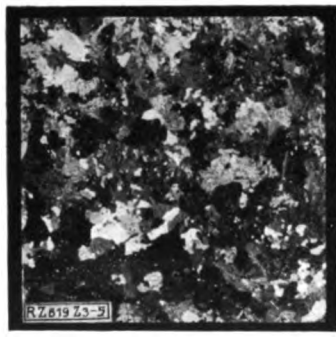


Abb. 3. Würfel aus einem Aluminium-Gußblock.
Unterschiedliche Reflexion der einzelnen Körner. Geätzt mit Salzsäure-Flußsäure.

2 × vergrößert

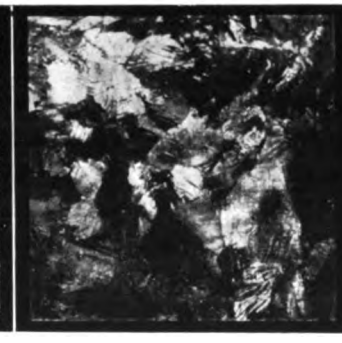


Abb. 4. Aluminiumwürfel, stark wechselseitig geschmiedet.
Verschiedenartige Reflexion innerhalb der einzelnen Kristalle.

2 × vergrößert

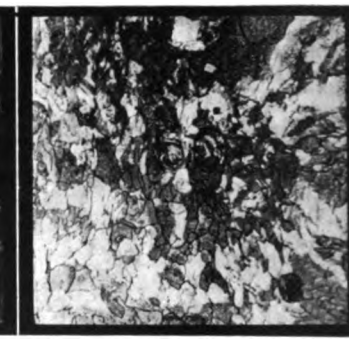


Abb. 5. Aluminiumwürfel, stark wechselseitig geschmiedet und sehr tief geätzt.
Die gleichartige Reflexion eines großen Teiles der Kristalle weist auf die kristallographische Gleichrichtung der Kristallteile (Verformungsstruktur) durch Schmieden hin.

Gußstück. Die unterschiedliche Reflexion jedes einzelnen Korns, die bei subjektiver Betrachtung auch gewisse Farbtönungen erkennen lassen, macht sich im Bild durch ihre verschiedene Helligkeit bemerkbar[2]). Jedes Korn erscheint in einer ihm eigentümlichen Blickrichtung besonders hell (Reflexionsmaximum).

[1]) v. Moellendorff, W. u. J. Czochralski: Z. Bd. 57, S. 931. 1913.
[2]) Czochralski, J.: Moderne Metallkunde. Berlin: Julius Springer 1924.

Digitized by Google

Durch starkes wechselseitiges Schmieden werden, wie aus Abb. 4 und 5 hervorgeht, die Reflexionsunterschiede zwischen den einzelnen Körnern verwischt. Dies beruht einerseits darauf, daß die Reflexion jedes einzelnen Korns nicht wie im gegossenen oder geglühten Zustande einheitlich, sondern, wie besonders Abb. 4 zeigt, mehr diffus ist. Das bedeutet aber, daß die Orientierung innerhalb jedes Kornes nicht mehr gleichmäßig, sondern innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Anderseits läßt besonders Abb. 5 erkennen, daß ein großer Teil der Körner nahezu gleich hell, der andere Teil der Körner nahezu gleich dunkel erscheint. Die Verschiedenheit (Anisotropie) des Reflexionsvermögens ist also keineswegs aufgehoben; jedoch sind die Richtungen der Reflexionsmaxima lange nicht mehr so scharf unterschieden wie im unbeanspruchten Zustande. Diese Gleichrichtung wurde durch Röntgenuntersuchungen sichergestellt. Abb. 5 zeigt auch, daß die Körner ihre Gestalt durch das Schmieden nicht wesentlich ändern. Durch scharfes Ätzen graben sich die Korngrenzen als tiefe Furchen ein und decken die geringen Unterschiede in der Reflexion der einzelnen Körner auf.

Grundlagen für die Auswertung der Röntgenbilder.

Die Röntgenuntersuchung erfolgte zu Orientierungszwecken mittels kontinuierlichen oder „weißen" Röntgenlichtes (Laue-Aufnahmen), das kräftig genug war, um durch die unzerschnittenen Probekörper durchzudringen. Für die Auswertung wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen vorgenommen, bei denen jedoch in der verwendeten Strahlung außer „monochromatischem" Röntgenlicht bestimmter Wellenlänge (K_α und K_β von Molybdän) auch kontinuierliches Röntgenlicht in erheblicher Menge vorhanden war[1]). Abb. 18 zeigt eine solche Aufnahme durch ein 1 mm dickes, aus der Mitte eines Druckkörpers entnommenes Blättchen in Richtung senkrecht zur Druckachse. Die Auswertung einer solchen Aufnahme beruht auf den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Interferenz von Röntgenstrahlen an Kristallgittern. In Abb. 6 sei der Durchstrahlungsgegenstand im Mittelpunkt M einer Kugel (Lagenkugel) gedacht. Der Primärstrahl *P.Str.* fällt von vorn senkrecht zur photographischen Platte ein (Einstichpunkt O). MN sei das Lot auf einer reflektierenden Gitterebene (Netzebenennormale) im Augenblick der Reflexion; der reflektierte Strahl MP trifft die photographische Platte in R (Interferenzpunkt). Wir beziehen die Interferenzpunkte auf ein System von Polarkoordinaten ϱ und ε mit dem Nullpunkt O, so daß $\varrho = O\bar{R}$ der Ab-

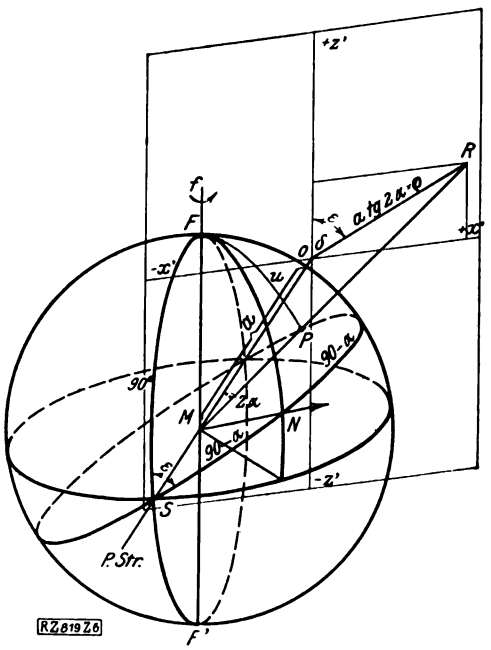


Abb. 6. Entstehung der Röntgeninterferenzen auf einer photographischen Platte durch Reflexion von Röntgenstrahlung bestimmter Wellenlänge an einer Kristallfläche.

P. Str. = Röntgenstrahl (Primärstrahl)
M = Einstichpunkt des Primärstrahls auf der Kristallfläche und Mittelpunkt der Polkugel
O = Einstichpunkt des unabgelenkten Röntgenstrahls auf der photographischen Platte
MN = Lot auf der Kristallfläche
MP = von der Kristallfläche reflektierter Strahl
R = Interferenzpunkt auf der Platte

[1]) Als Strahlenquelle wurde für die Laue-Aufnahmen eine Lilienfeldröntgenröhre mit Platin-Iridium-Antikathode, für die monochromatischen Aufnahmen eine ebensolche Röhre mit Molybdänantikathode verwendet. (6 kW bei 500 Per./sek Röhrenstrom bei 80 kV eff., 8 mA für die Platinröhre, Belichtungsdauer: 15—30 min, 70 kV eff. für die Molybdänröhre, Belichtungszeit 1 st bei 1—2 mm Dicke der Aluminiumprobe.)

Digitized by Google

stand (Radiusvektor) des Interferenzpunktes R vom Nullpunkt, ε der $\sphericalangle ROZ'$ des Radiusvektors OR mit der Senkrechten z' in der photographischen Platte ist. Nach den Reflexionsgesetzen ist in Abb. 6 $\sphericalangle SMN = \sphericalangle NMP = 90° - \alpha$, $\sphericalangle PMO = 2\alpha$, wenn wie gewöhnlich als Glanzwinkel α das Komplement des Reflexionswinkels definiert wird. Ist a der Abstand MO der photographischen Platte von dem Präparat, so ist demnach der Betrag des Radiusvektors $\overrightarrow{OR} = \varrho = \alpha \operatorname{tg} 2\alpha$. Durch Messung von ϱ bzw. α und ε ist ein Interferenzpunkt völlig festgelegt und somit auch die Richtung der Normalen $\overrightarrow{MN}$ im Augenblick der Reflexion. Umgekehrt lassen sich α und ε aus den Indizes der reflektierenden Netzebenen berechnen. Dazu dient: 1. Die Braggsche Reflexionsformel: $\lambda = 2d \sin\alpha$, die den Glanzwinkel α mit dem Netzebenenabstand d und der Wellenlänge λ in Beziehung bringt, wobei d_{hkl}[1]) im Falle des kubischen Gitters nach der Formel $d_{hkl} = a_0/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ mit a_0 als Gitterkonstante berechnet wird. 2. Der $\sphericalangle \delta = \sphericalangle NMF$, den die Netzebenennormale NM mit der Senkrechten $f = [u\,v\,w]$ einschließt. Der $\sphericalangle \delta$ zwischen einer kristallographischen Richtung $[u\,v\,w]$ und einer Kristallfläche $(h\,k\,l)$ berechnet sich nach einer bekannten kristallographischen Formel aus: $\cos\delta = (hu + kv + lw)\dfrac{d_{hkl}}{T_{uvw}}$, wobei T_{uvw} die Identitätsperiode in Richtung der Faserachse $[u\,v\,w]$ ist. Im kubischen System findet man T_{uvw} aus der Beziehung $T_{uvw} = a_0\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$. Aus dem sphärischen Dreieck SNF folgt die Beziehung $\cos\delta = \cos\alpha\cos\varepsilon$ oder $\cos\varepsilon = \cos\delta/\cos\alpha$, die den $\sphericalangle \varepsilon$ ergibt.

Deformationsstruktur beim gewöhnlichen Stauchversuch.

Abb. 9—11 zeigen die Laue-Bilder von einseitig gestauchten Aluminiumprismen bei Durchstrahlung in der Druckrichtung, und zwar Abb. 9 mit grobem, Abb. 10 mit mittlerem und Abb. 11

---

[1]) Für die mit kristallographischen Verhältnissen nicht genügend vertrauten Leser sei folgendes bemerkt: Es bedeuten $(h\,k\,l)$ die Indizes für eine kristallographische Fläche bzw. für die entsprechende Parallelschar von Netzebenen im Gitter mit dem kleinsten Abstand d, bezogen auf die kristallographischen Achsen a, b, c. Die Indizes stellen nach Abb. 7 die reziproken Achsenschnitte der Netzebenen dar, z. B. (111) die Indizes einer Ebene mit den Achsenschnitten $1a$, $1b$, $1c$; (222) einer Ebene mit den Schnitten $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{2}c$; (324) mit den Schnitten $\frac{1}{3}a$, $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{4}c$ usw. (Im kubischen System ist $a = b = c$.) Weiter ist zu beachten, daß die kristallographischen Achsen a, b, c gerichtete Größen sind. Sind a', b', c' die Gegenrichtungen von a, b, c, so werden die betreffenden Achsenschnitte und Indizes negativ gerechnet und mit einem Strich über dem zugehörigen Index versehen. So schneidet die Ebene mit dem Index $(\bar{1}12)$ die Achsen a', b', c' in 1, 1, $\frac{1}{2}$ usw. Entsprechend der Symmetrie des Kristallsystems und der Kristallklasse faßt man die Flächen zu Flächenkomplexen $\{h\,k\,l\}$ zusammen. Im kubischen System gehören zum Würfel $\{100\}$ die 6 Flächen (100), (010), (001), (100), (010), (00$\bar{1}$); zum Rhombendodekaeder $\{110\}$ die 12 Flächen (110), ($\bar{1}$10), ($\bar{1}\bar{1}$0), (110), (101), (10$\bar{1}$), ($\bar{1}$01), ($\bar{1}$0$\bar{1}$), (011), (0$\bar{1}$1), ($\bar{0}\bar{1}$1), (0$\bar{1}\bar{1}$) usw. Unter Symbol $[u\,v\,w]$ einer Gittergeraden (kristallographischen Zonenachse) versteht man, wie in Abb. 8 für einige Gittergeraden angedeutet ist, das Verhältnis $u : v : w$ der Koordinaten eines Gitterpunktes auf der Geraden, gemessen mit den Maßstäben a, b, c der kristallographischen Achsen. Die Indizes $(h\,k\,l)$ sind nach dem kristallographischen Grundgesetz stets ganze Zahlen, ebenso die Indizes $[u\,v\,w]$. Man nennt den kleinsten Abstand identischer Punkte auf einer Gittergeraden die Identitätsperiode (T_{uvw}) der Gittergeraden.

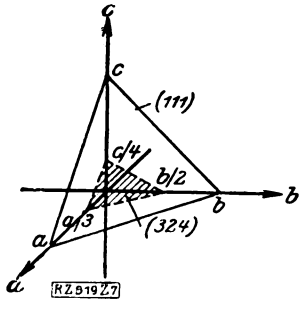


Abb. 7. Herleitung der (Millerschen) Flächenindizes.

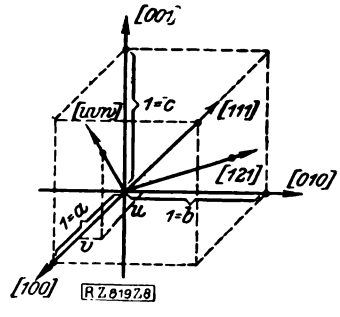


Abb. 8. Herleitung der Richtungsindizes (Zonensymbole).

mit feinem Korn. Abb. 13 läßt das Ätzgefüge eines grobkörnigen und Abb. 14 eines feinkörnigen Probekörpers in gestauchtem Zustand in natürlicher Größe erkennen[1]). Die Laue-Aufnahmen der

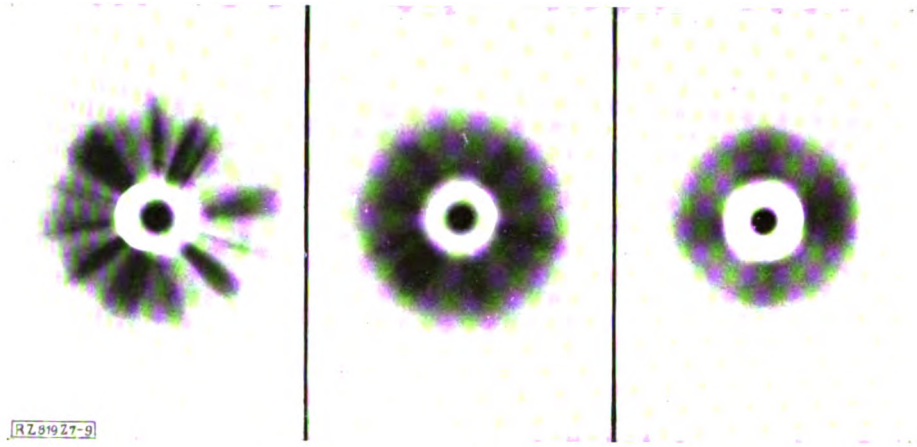


Abb. 9. Grobkörnige Probe. Abb. 10. Mittelkörnige Probe. Abb. 11. Feinkörnige Probe.

Abb. 9—11. Laue-Aufnahmen gestauchter Probekörper von Aluminium verschiedener Korngröße bei Durchstrahlung parallel zur Druckrichtung.

Bei grobem Korn sind die Interferenzen ungleichmäßig verteilt und stark verzerrt, bei feinem Korn entsteht ein gleichmäßiger Schwärzungsring.

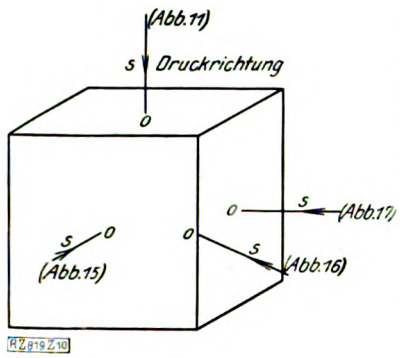


Abb. 12. Lage der Durchleuchtungsrichtungen (*SO*) zum Probewürfel aus einem gestauchten Probekörper.

gedrückten Probekörper zeigen eine starke Abhängigkeit von der Korngröße. Bei sehr feinem Korn, wie in Abb. 11, tritt ein praktisch gleichmäßiger Schwärzungshof[2]) um den Einstichpunkt des durchgehenden Röntgenstrahles (Primärstrahles) auf. Nur in diesem Falle werden nämlich genügend viele Kriställchen

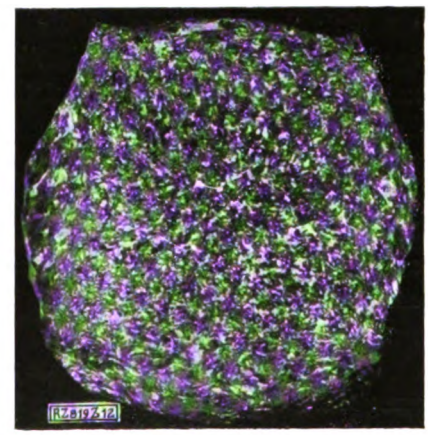


Abb. 14. Ätzgefüge eines gestauchten feinkörnigen Probekörpers. Stauchgrad 81%.

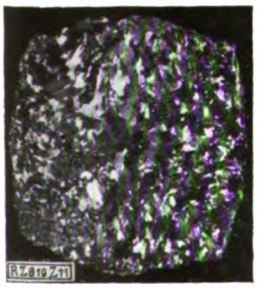


Abb. 13. Ätzgefüge eines gestauchten grobkörnigen Probekörpers. Stauchgrad 52,5%.

[1]) Aus dem Körper der Abb. 13 wurden kleine Würfel von 6,5 mm Kantenlänge für die Bestimmung der einfachen Druckstruktur und nach Ausglühen bei 550° ($^1/_2$ st) für die Versuche zur Bestimmung der wechselseitigen Druckstruktur entnommen. Die Lage der Durchstrahlungsrichtungen ist in Abb. 11 eingezeichnet.

[2]) Bei schärferem Zusehen erkennt man in Abb. 11 ein besonderes dunkles Kreuz. Dieses rührt davon her, daß die betreffende (zylindrische) Probe einem warm gewalzten Vierkantstab entnommen war, der eine besondere Deformationsstruktur besitzt. Trotz des Glühens bei 500° ($^1/_2$ st) und des weitgehenden Stauchens sind also noch Spuren dieser Anordnung zurückgeblieben. Bei näherem Zusehen erkennt man im Original, daß sich der Schwärzungshof aus

Digitized by Google

vom Primärstrahlenbündel getroffen, so daß wirklich eine statistische Verteilung vorliegt. In den Proben mit gröberem Korn wie in Abb. 9 und 10 trifft der Primärstrahl dagegen nur ver-

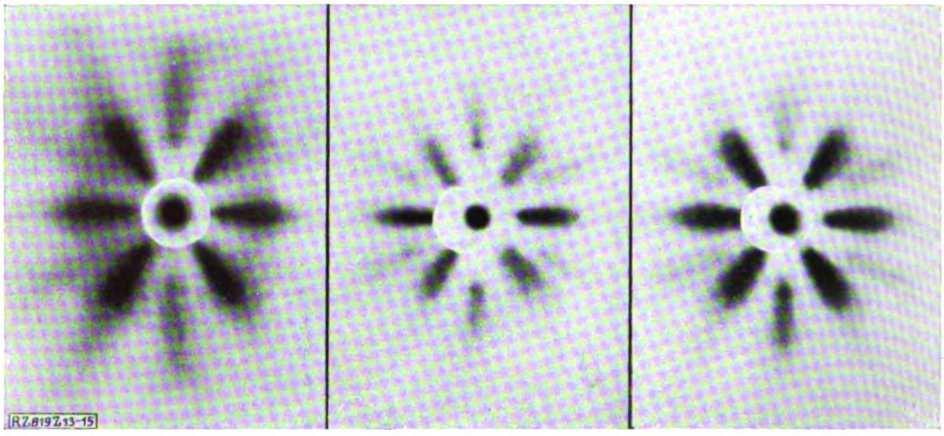


Abb. 15. Aufnahme senkrecht zu einer Würfelfläche. Abb. 16. Aufnahme unter 45° zu einer Würfelfläche. Abb. 17. Aufnahme senkrecht zur Würfelfläche aus Abb. 15.

Abb. 15—17. Laue-Aufnahmen eines aus einem gedrückten Aluminiumkörper herausgeschnittenen Würfels bei Durchstrahlung senkrecht zur Druckrichtung (Stauchgrad 81%), vgl. Abb. 12.

Die drei Aufnahmen zeigen die gleiche Verteilung der Röntgeninterferenzen. Die unter 45° zur Würfelfläche gewonnene Aufnahme ist schwächer als die beiden andern Aufnahmen, da der Probekörper in größerer Dicke durchleuchtet ist.

einzelte Kristalle in unregelmäßiger Lage, deren durch die Verformung verzerrte Netzebenen zur Entstehung radialer Streifen (Asterismus) führen. Die bei genügend feinem Korn gefundene gleichmäßige ringförmige Schwärzungsverteilung um den Primärfleck beweist, daß entweder eine völlig unregelmäßige Orientierung der Kriställchen vorhanden ist oder daß eine Anordnung vorliegt, bei der alle Richtungen auf einem Kegelmantel um die Druckachse gleichberechtigt sind. Letztere Anordnung entspricht dem Spannungszustand beim Druckversuch.

Für die Annahme einer bestimmten Ordnung der Gitterlagen in der gedrückten Probe sprechen mit aller Sicherheit die Aufnahmen in Abb. 15—17, die senkrecht zur Druckrichtung hergestellt sind[1]). Die Lage der Durchleuch-

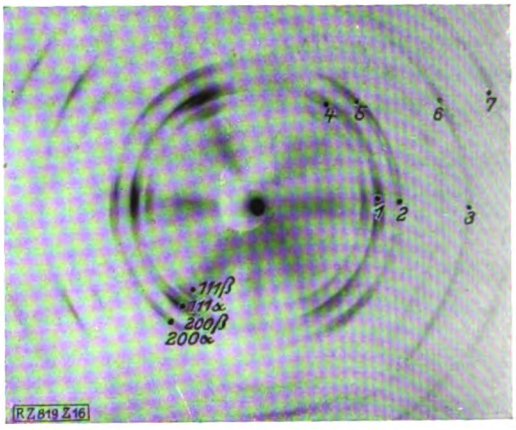


Abb. 18. Debye-Scherrer-Aufnahme einer gestauchten Aluminiumprobe senkrecht zur Druckrichtung. (Stauchgrad 81%.) Die mit Zahlen versehenen Stellen stärkster Schwärzung stimmen mit den für [110] als Faserachse konstruierten Interferenzpunkten in Abb. 20 überein.

lauter feinen, radial gerichteten Strichelchen zusammensetzt. Diese stellen die Verzerrungen der Interferenzpünktchen der feinen Kriställchen dar, genau so wie die ausgeprägten Asterismusstreifen der Abb. 9 und 10 die Verzerrungen der Interferenzflecken der großen Kristalle. Man kann so mittels des Röntgenverfahrens erkennen, ob ein Kristallhaufwerk eine bleibende Verformung erlitten hat. Der helle ringförmige Ausschnitt in den Abbildungen entsteht durch die Abblendung des Primärstrahles mittels eines Bleiplättchens, da sonst infolge der starken Intensität des Primärstrahles die Mitte der Aufnahmen sehr stark geschwärzt würde.

[1]) Zu diesem Zwecke wurde aus der Mitte der gedrückten Platte ein kleiner Würfel von 6,5 mm Kantenlänge herausgeschnitten, dessen eine Würfelkante der Druckrichtung parallel war. Die Durchleuchtung geschah senkrecht zu den beiden anderen Würfelflächen sowie zu deren abstumpfenden Flächen unter 45°.

Digitized by Google

tungsrichtungen zum Probewürfel geht aus Abb. 12 hervor. Im Falle gänzlich unregelmäßiger Orientierung müßte wieder der gleichmäßige Schwärzungsring um die Durchstrahlungsrichtung auftreten. Dies ist aber nicht der Fall: vielmehr zeigt sich in jeder Durchstrahlungsrichtung senkrecht zur Druckrichtung die gleiche charakteristische Verteilung der Interferenzstreifen, die auf eine Bevorzugung gewisser Kristallagen hinweist. Das gleichartige Aussehen der Aufnahmen in verschiedenen Richtungen senkrecht zur Druckrichtung bestätigt, daß die Verteilung um die Druckachse tatsächlich gleichmäßig ist.

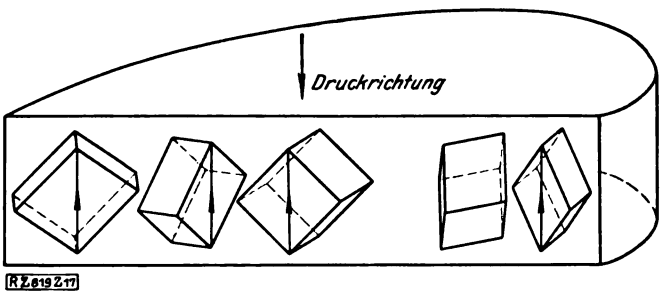


Abb. 19. Lage des Gitterwürfels in einem gestauchten Probekörper aus Aluminium. Die durch den Pfeil gekennzeichnete Würfelflächendiagonale steht bei allen Gitterwürfeln parallel zur Druckrichtung.

Wir kommen somit aus der Vereinigung der Aufnahmen parallel und senkrecht zur Druckrichtung zu dem Ergebnis, daß durch das Stauchen die Kristallteile der Aluminiumprobe sich so eingerichtet haben, daß sie unter einem bestimmten Winkel zur Druckachse geneigt sind, daß also eine sog. Faserstruktur[1]) mit der Druckrichtung als Faserachse vorliegt. Zur näheren Bestimmung der kristallographischen Orientierung der Faserachse wurde das in Abb. 18 wiedergegebene Debye-Scherrer-Diagramm ausgewertet, mit dem Ergebnis, daß die reflektierenden Gitterbereiche mit der kristallographischen Richtung [110], der Würfelflächendiagonale, parallel zur Druckrichtung liegen, wie Abb. 19 schematisch wiedergibt. Abb. 20 zeigt die bei einer idealen Faserstruktur dieser Art zu erwartenden Interferenzen, die mit denen von Abb. 18 gut übereinstimmen.

K_α = Kreise ausgezogen
K_β = Kreise gestrichelt
R = Abstand der Platte vom Objekt.

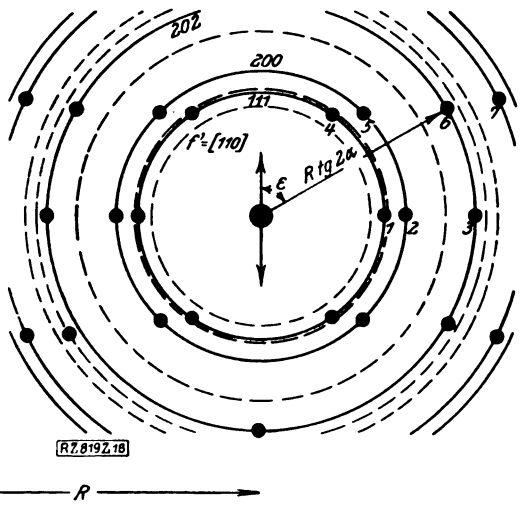


Abb. 20. Theoretische Interferenzen für Aluminium mit [110] als Faserachse und Molybdänstrahlung.

Die Kreise in den Debye-Scherrer-Aufnahmen, wie z. B. in Abb. 18, entstehen dadurch, daß eine bestimmte kristallographische Flächenschar mit

[1]) Die durch plastische Verformung hervorgerufene Gleichrichtung von Kristallteilen in Kristallhaufwerken ist in den letzten Jahren von zahlreichen Forschern des In- und Auslandes eingehend untersucht worden. Die Grundlagen sind besonders von M. Polanyi und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet worden. Bisher ist als Faserstruktur die Struktur gezogener Drähte, ferner die Walzstruktur gewalzter Bleche untersucht worden. (Lit. s. M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg: Z. phys. Chem. Bd. 99, S. 332. 1921 und Glocker, R.: Z. Phys. Bd. 31, S. 386. 1925.) Während der Fertigstellung der Handschrift ist uns eine Arbeit von A. Ono: Mem. College Eng. Kyushu Imp. Univ. Fukuoka Japan Bd. 3, S. 195. 1925, bekannt geworden, in welcher ebenfalls die Druckstruktur von Aluminium bestimmt wurde. Unsere Ergebnisse decken sich mit denen von Ono.

Digitized by Google

hrem Netzebenenabstand d mit dem Röntgenstrahl von der Wellenlänge λ nur dann einen Interferenzpunkt gibt, wenn sie mit dem Röntgenstrahl den Glanzwinkel α einschließt. Sind praktisch wie in einem ungeordneten Kristallhaufwerk Kristalle in allen Lagen und damit auch Kristallflächen unter jedem Winkel zu irgendwelchen Geraden und damit auch zum Röntgenstrahl vorhanden, so gibt jede Kristallflächenschar (für jede bestimmte Wellenlänge) einen geschlossenen Debye-Scherrer-Kreis. Bei Faserstrukturen sind jedoch nur Kristallteile unter einem bestimmten Winkel zur Faserachse vorhanden, die daher im allgemeinen nur in wenigen Lagen zu Interferenzpunkten führen. Die Debye-Scherrer-Kreise von Kristallhaufwerken mit bevorzugten Anordnungen der Kristallteile sind daher in einzelne Flecken aufgelöst.

Die Auswertung erfolgt in der Weise, daß man für die einfachsten kristallographischen Richtungen zunächst den Winkel der verschiedenen Kristallflächen mit ihnen bestimmt, und für diese Richtungen als Faserachsen die zu erwartenden Interferenzen berechnet und zweckmäßig wie in Abb. 20 graphisch aufträgt. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß Faserachsen stets einfache kristallographische Achsen sind, was sich auch hier bestätigt. Ein Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahme mit den konstruierten Faserdiagrammen läßt dann leicht eine etwa vorhandene Übereinstimmung erkennen.

Von Interesse erscheint der Vergleich der Druckstruktur mit der sich beim Ziehen von Drähten einstellenden Ziehstruktur. Nach unseren Versuchen tritt im gezogenen Aluminiumdraht eine Faserstruktur mit [111], der Würfeldiagonale, als Faserachse[1]) auf. Beim Druck fließen die Teilchen senkrecht zur Druckachse, wobei wir unter Fließen die größte Längung der Materialteilchen verstehen. Da nun aus dem Ziehversuch sich [111] als Richtung der größten Längung ergibt, steht dieser Befund mit dem Druckversuch in Übereinstimmung, insofern als die Richtung [111] auf [110] senkrecht steht[2]).

Deformationsstruktur beim wechselseitigen Stauchversuch von Aluminium.

Bei wechselseitigem Druck bildet sich ebenfalls eine Deformationsstruktur, jedoch von anderem Charakter wie die Zieh- oder Druckstruktur aus.

Schon die Laue-Aufnahmen Abb. 21—23 einer sehr grobkörnigen Probe deuten auf eine Gleichrichtung der Gitterelemente mit fortschreitender Verformung hin. Im Falle des grobkörnigen Würfels konnte wegen Ausknickens der Probe eine weitgehende Gleichrichtung nicht erzwungen werden. Die gegossene Ausgangsprobe war übrigens von vornherein durch Gußspannungen verformt, worauf die radiale Verzerrung der Interferenzpunkte in Abb. 21 zurückzuführen ist.

Bei feinkörnigen Proben ist, wie Abb. 24—26 zeigen, schon nach verhältnismäßig geringen Verformungen die endgültige Symmetrie angedeutet.

Die Gleichrichtung der Teilchen wurde dann durch drei Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt, wobei die Durchstrahlungsrichtungen entsprechend Abb. 27 senkrecht zu einer Rhombendodekaederfläche (Abb. 28), senkrecht zu einer Oktaederfläche (Abb. 29) und senkrecht zu einer Würfelfläche (Abb. 30) des Ausgangswürfels gewählt wurden.

---

[1]) Die von M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg: (Z. Phys. Bd. 7, S. 181. 1921; Z. phys. Chem. Bd. 99, S. 332. 1921) sowie von A. Ono (a. a. O.) angegebene zweite Gitterlage mit [100] als Faserrichtung haben wir nicht festgestellt.

[2]) Vgl. G. Sachs u. E. Schiebold: Naturwissensch. Bd. 13, S. 964. 1925.

Digitized by Google

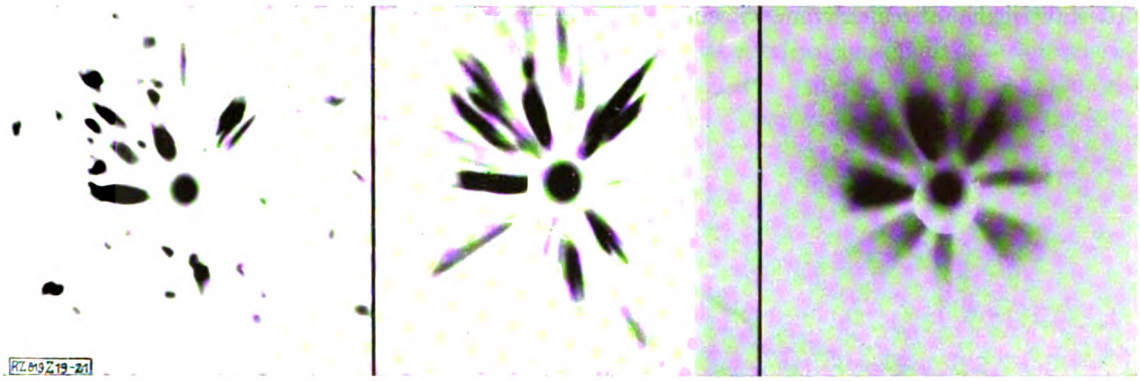


Abb. 21. Gegossen, durch Gußspannungen verformt. Abb. 22. 12,75% gestaucht. Abb. 23. 65% gestaucht.

Abb. 21—23. Laue-Aufnahmen eines wechselseitig gestauchten grobkörnigen Aluminiumwürfels (Kantenlänge 20 mm, Korngröße vgl. Abb. 3) bei Durchleuchtung in Richtung senkrecht zu einer Würfelfläche.

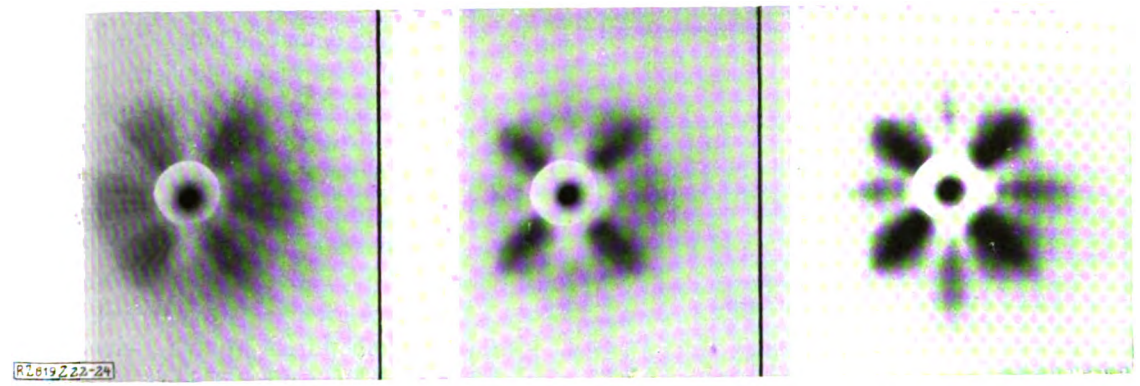


Abb. 24. 21% gestaucht. Abb. 25. 63% gestaucht. Abb. 26. 235% gestaucht.

Abb. 24—26. Laue-Aufnahmen eines wechselseitig gestauchten Aluminiumwürfels (6,5 mm Kantenlänge, Korngröße vgl. Abb. 13) bei Durchleuchtung in Richtung senkrecht zu einer Würfelfläche.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen Abb. 28—30 lassen jedesmal die gleiche Symmetrie erkennen, die der Würfel in der betreffenden Durchleuchtungsrichtung hat[1]). Die Anordnung der

[1]) Ein bestimmtes Kristallsystem ist durch eine Mindestsymmetrie seiner Bauformen gegenüber dem Achsensystem gekennzeichnet. Bei Vorhandensein einer Spiegelebene oder Symmetrieebene sind die durch diese abgetrennten Teile des Körpers einander spiegelbildlich, bei Vorhandensein von n-zähligen Symmetrieachsen gehen die Teile des Körpers durch Drehung um diese Achsen um $\frac{360^\circ}{n}$ auseinander hervor usw. Die Zahl n kann nur 2, 3, 4 oder 6 sein. Hat man also Teile einer Bauform, die dem betreffenden System genügen soll, so gestattet die Ausführung solcher Symmetrieoperationen, weitere Teile des Körpers aufzufinden. Das kubische System besitzt im holoedrischen Falle, d. h., wenn die höchste Zahl seiner Symmetrieelemente erfüllt ist, 1 Symmetriezentrum (SZ), 3 Symmetrieebenen (SE) parallel zu den Würfelflächen, 6 Symmetrieebenen parallel zu den

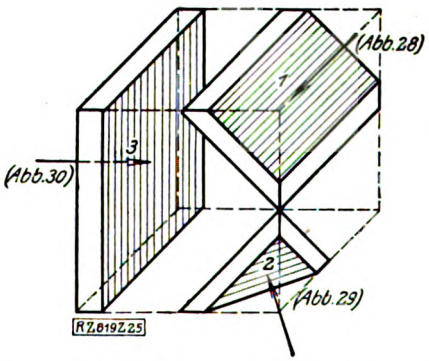


Abb. 27. Lage der Plättchen für die Kombinationsaufnahmen an einem wechselseitig gestauchten Aluminiumwürfel. Der Pfeil bedeutet die Durchleuchtungsrichtung.

Digitized by Google

Kristallteile hat also die Symmetrie eines Würfels. Eine solche Anordnung könnten wir erwarten, wenn auch der Spannungszustand bzw. der Verformungszustand diese Symmetrie hätte. Wäre es möglich, den Würfel gleichzeitig in allen drei Richtungen zu stauchen, so hätte der Spannungszustand diese Symmetrie. Die nacheinander ausgeführten Verformungen verursachen also eine Anordnung, als ob sie gleichzeitig ausgeführt wären, indem sich die Verformungsvorgänge in ihrer Wirkung auf die Anordnung der Gitterbereiche übereinanderlagern[1]).

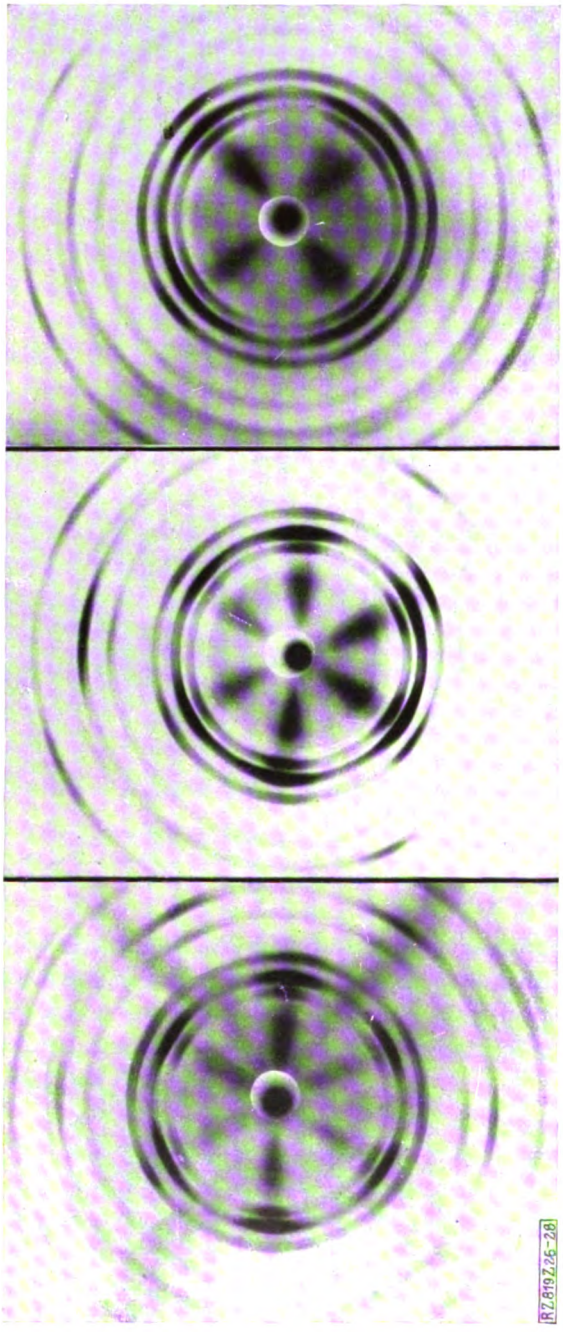


Abb. 28. Durchleuchtung in Richtung einer Würfelflächendiagonale, d. h. senkrecht zu einer Rhombendodekaederfläche. (Zweizählige Achse: 1 in Abb. 27.)

Abb. 29. Durchleuchtung in Richtung einer Würfeldiagonale, d. h. senkrecht zu einer Oktaederfläche. (Dreizählige Achse: 2 in Abb. 27.)

Abb. 30. Durchleuchtung in Richtung einer Würfelkante, d. h. senkrecht zu einer Würfelfläche. (Vierzählige Achse: 3 in Abb. 27.)

Abb. 28—30. Debye-Scherrer-Aufnahmen von einem wechselseitig gestauchten feinkörnigen Aluminiumwürfel in verschiedenen Durchleuchtungsrichtungen. (Kantenlänge 6,5 mm.)

Die im folgenden ausführlich wiedergegebene Auswertung der Diagramme ergibt die durch Abb. 31 veranschaulichte Anordnung der Gitterlagen als die einfachste Anordnung, die mit den Röntgenaufnahmen in Übereinstimmung steht. Die Gitterwürfel des Aluminiums liegen hierbei im Probewürfel in der Nähe von drei Stellungen, die aus dem Probewürfel durch einmalige Drehung um 45° in je einer der drei Würfelflächen hervorgehen.

Die Bestimmung der Deformationsstruktur erfolgte in der Weise, daß mit Hilfe der in der Kristallographie viel verwendeten stereographischen Projektion diejenigen Kristallagen ermittelt wurden, die den Maximalinten-

---

Rhombendodekaederflächen, 3 vierzählige, 4 dreizählige und 6 zweizählige Achsen. In der Richtung einer Würfelachse [100] treten 2 SE parallel den Würfelflächen senkrecht und wagerecht 2 SE parallel den Rhombendodekaederflächen unter 45°, 1 vierzählige Achse und 1 SZ auf. In der Richtung einer Würfelflächendiagonale [110] treten 2 SE senkrecht und wagerecht, 1 zweizählige Achse und ein SZ auf. In der Richtung einer Würfeldiagonale [111] treten 3 SE und 1 dreizählige Achse auf.

[1]) Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, die von K. Weißenberg (Ann. Physik (4) Bd. 69, S. 409. 1922) als denkbar hingestellten statistischen Anordnungen von Kristallagen zu verwirklichen.

Digitized by Google

sitäten bzw. den leeren Stellen auf den Debye-Scherrer-Kreisen einer Fläche bei Durchleuchtung in je einer der drei Richtungen entspricht. Führt man dann die Symmetrieoperationen des Würfels, d. h. des kubischen Systems (vgl. Anm. S. 183), an den gefundenen Lagen aus, so erhält man eine Lagenmannigfaltigkeit, die nur mit wenigen einfachen Annahmen über die Anordnung der Kristallteile verträglich ist. Mit diesen Kristallagen müssen dann auch andere Flächen mit ihren experimentell gefundenen Häufungsstellen befriedigend übereinstimmen.

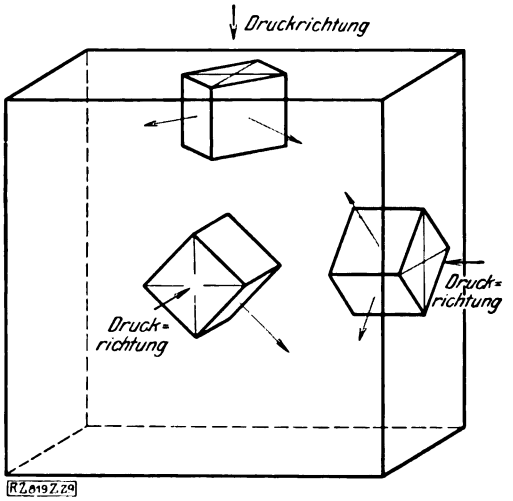


Abb. 31. Lage der Gitterwürfel in einem wechselseitig gestauchten Würfel aus Aluminium.

Im einzelnen erfolgt die Auswertung etwa folgendermaßen: Abb. 32—34 zeigen schematisch die Intensitätsmaxima auf den {111}-Kreisen in den drei Durchleuchtungsrichtungen: 1. für die zweizählige Achse (vgl. Abb. 28), 2. für die dreizählige Achse (vgl. Abb. 29) und 3. für die vierzählige Achse (vgl. Abb. 30). Je ein Durchstoßpunkt 1, 2, 3 solcher Achsen auf der Lagenkugel und die dazugehörigen Reflexionskreise mit dem Glanzwinkel $\alpha = 10° 7'$ sind in Abb. 35 in stereographischer Projektion eingezeichnet und auf ihnen die beobachteten Intensitätsmaxima stark eingetragen[1]). Diese Lagen der Oktaederfläche {111} werden also durch die drei Röntgenaufnahmen aus der tatsächlich vorhandenen Lagenmannigfaltigkeit als diejenigen herausgeschnitten, die bei jeder Aufnahme von den reflektierenden am dichtesten belegt sind.

Mit diesen Lagen nimmt man nun die Symmetrieoperationen des Würfels vor. Oder in anderen Worten: Die Durchleuchtungsrichtungen in Abb. 35 sind insofern willkürlich eingezeichnet, als z. B. Richtung 1 ebensogut bei 1′, 1″, Richtung 3 bei 3′, 3″, 3‴, 3⁗ usw. liegen kann.

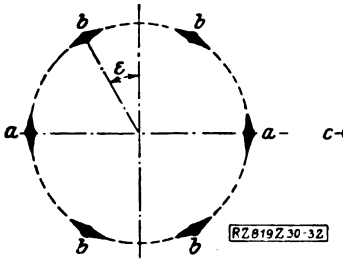


Abb. 32. Durchleuchtung in Richtung einer zweizähligen Achse (Abb. 28).

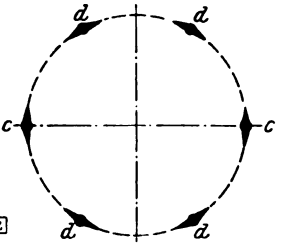


Abb. 33. Durchleuchtung in Richtung einer dreizähligen Achse (Abb. 29).

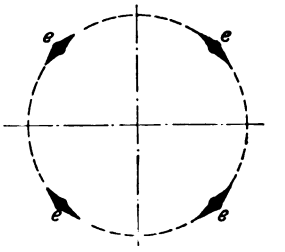


Abb. 34. Durchleuchtung in Richtung einer vierzähligen Achse (Abb. 30).

Abb. 32—34. Schematische Wiedergabe der Intensitätshöchstwerte auf den Oktaederkreisen der Debye-Scherrer-Aufnahmen in Abb. 28—30 bei Durchleuchtung eines wechselseitig gestauchten Aluminiumwürfels in verschiedenen Richtungen.

Die gefundenen Lagen müssen dementsprechend vervollständigt werden. Abb. 36 zeigt die sich schließlich bei vollständiger Durchführung der Symmetrieoperationen ergebende Figur.

Nachdem auf diese Weise die Aussage der drei Röntgenbilder bezüglich der Verteilung der drei wichtigsten Flächenscharen: Oktaederfläche {111}, Würfelfläche {200} und Rhombendode-

[1]) Bei der Ausführung dieser Operation muß zuerst der Punkt in der stereographischen Projektion aufgesucht werden, der den senkrechten Richtungen in den Aufnahmen entspricht.

Digitized by Google

kaederfläche {220} festgelegt ist, sind solche Lagen der Gitterbereiche aufzusuchen, die mit der gefundenen Intensitätsverteilung am besten in Einklang stehen[1]). Wir finden, daß die Struktur

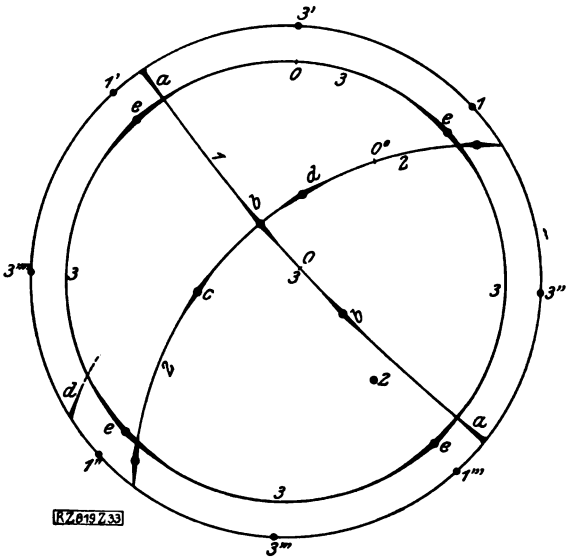


Abb. 35. Die den Intensitätshöchstwerten in Abb. 32—34 zugehörigen Lagen der Oktaederflächen.

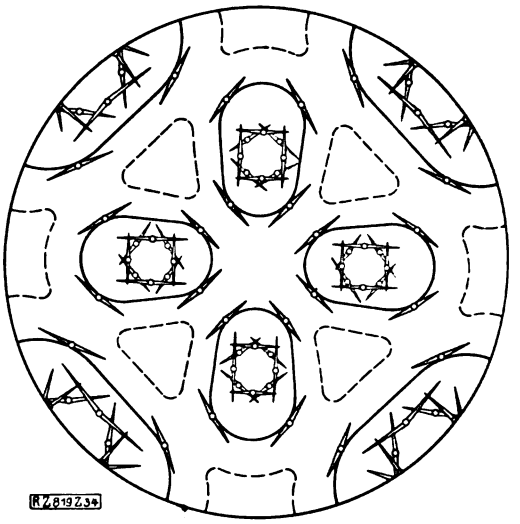
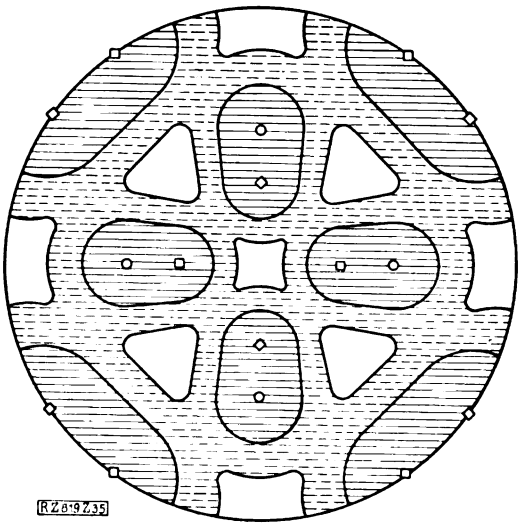
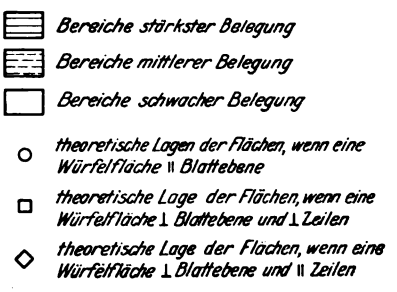


Abb. 36. Die Lagen nach Abb. 35, der Symmetrie des Würfels entsprechend vervielfältigt. Daneben sind die Umrisse von Streuungsbereichen von Abb. 37 eingezeichnet

Abb. 35 und 36. Gang der Bestimmung der Verformungsstruktur eines wechselseitig gestauchten Aluminiumwürfels. Bestimmung der Lagen der Oktaederflächen in stereographischer Projektion. (Jeder Punkt entspricht nur einer bestimmten Lage der Oktaederflächen.)





Aus den durch Kreise und Vierecke bezeichneten theoretischen Lagen, die denen der Abb. 31 entsprechen, sind Bereiche von 15 und 25° Streuung als Bereiche stärkster und mittlerer Belegung konstruiert, wodurch die Lagenmannigfaltigkeit mit der durch Abb. 36 wiedergegebenen experimentell gefundenen in gute Übereinstimmung kommt.

Abb. 37. Lage der Oktaederflächen der Gitterteilchen von Aluminium in einem wechselseitig gestauchten Würfel.

am einfachsten beschrieben wird, wenn die drei Stellungen der Gitterwürfel entsprechend Abb. 31 als Mittellagen der stärkst belegten Stellen angesehen werden. An Hand der stereographischen

[1]) Schwierigkeiten bietet hierbei der Umstand, daß die gefundenen Intensitätsmaxima ja nur etwas über die Intensitätsverteilung längs der Reflexionskreise aussagen, die verschiedentlich an den stärkst belegten Stellen vorbeilaufen.

Digitized by Google

Projektion lassen sich die Lagen der verschiedenen Flächen für diese Stellungen leicht konstruieren. In Abb. 37—39 sind nun diese Lagen jeder Fläche, die für die drei verschiedenen Stellungen durch die Zeichen ○, □ und ◇ gekennzeichnet sind, Bereiche umschreiben, die etwa einer allseitigen Streuung von 15 und 25° entsprechen, und der Bereich geringerer Streuung voll, der Bereich größerer Streuung gestrichelt schraffiert.

Die Umrisse dieser Bereiche für die Oktaederflächen (Abb. 36) sind auch in Abb. 37 neben den für die Oktaederfläche gefundenen Interferenzmaxima eingezeichnet. Die Interferenzmaxima der Oktaederflächen passen sich diesen Bereichen gut an, und das gleiche ist auch bezüglich der Würfelflächen und Rhombendodekaederflächen der Fall. Abb. 37—39 veranschaulichen also die Lagen der verschiedenen Flächen im wechselseitig gestauchten Würfel in der Weise, daß die voll schraffierten Bereiche etwa die am stärksten vertretenen Lagen umfassen,

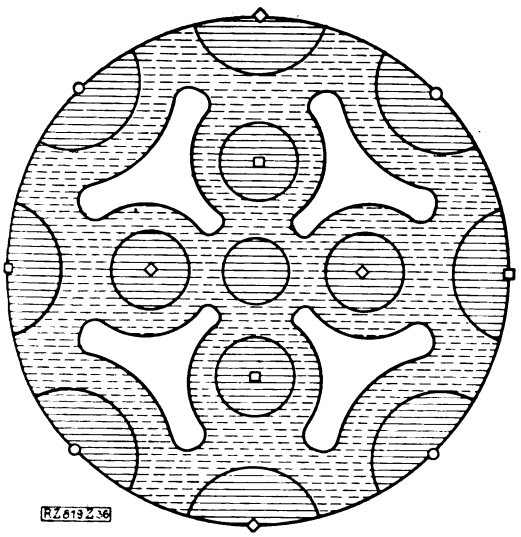


Abb. 38. Lagen der Würfelflächen der Gitterteilchen von Aluminium in einem wechselseitig gestauchten Würfel.

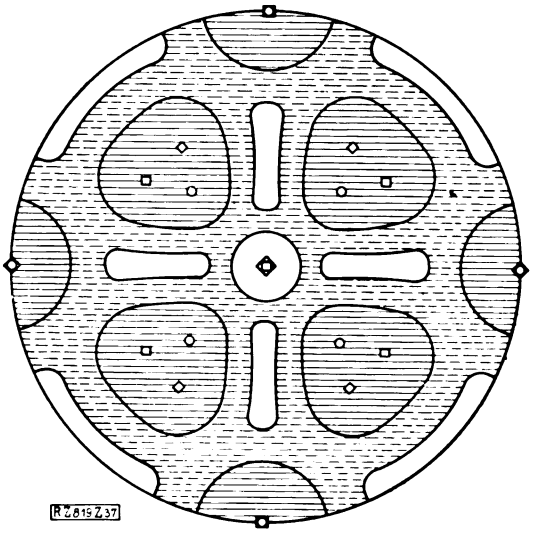


Abb. 39. Lagen der Rhombendodekaederflächen der Gitterteilchen von Aluminium in einem wechselseitig gestauchten Würfel.

während die weißgebliebenen Stellen die besonders schwach belegten Stellen angeben. Quantitativ läßt sich die Verteilung auf dem hier eingeschlagenen Wege nicht feststellen.

Diese Anordnung läßt sich auch in der Weise beschreiben, daß man sie als Übereinanderlagerung von drei Druckstrukturen zu jeder der drei Druckrichtungen ansieht, von denen jedoch nur die einander überschneidenden, also die dann intensivsten Lagen in Erscheinung treten. Diese Auffassung schafft eine Verknüpfung zwischen der Struktur des gewöhnlichen und der des wechselseitigen Stauchversuchs und entspricht dem Bedürfnis nach einem physikalischen Verständnis für die Entstehung verwickelter Deformationsstrukturen.

Aufbau- und Eigenschaftsveränderungen durch Kaltverformung.

Jede Kaltverformung von Kristallhaufwerken bewirkt, wie am hier beschriebenen Beispiel auseinandergesetzt ist, sowohl Änderungen des Aufbaues, insbesondere eine Gleichrichtung in der Orientierung verschiedener Kristalle und erhöhte Streuung in der Orientierung der Teile jedes einzelnen Kristalls, als auch Änderungen der mechanischen Eigenschaften. Letztere werden unter dem Begriff der Verfestigung zusammengestellt. Das Bestreben geht dahin, die Eigenschaftsänderungen mit den Aufbauänderungen zu verknüpfen. Metallographische und röntt-

Digitized by Google

genographische Beobachtungen haben bisher jedoch noch keinen eindeutigen Zusammenhang ergeben. Es sind verschiedene Fälle beobachtet, wo bei anscheinend unverändertem Aufbau starke Veränderungen der mechanischen Eigenschaften eintreten. Und zwar bleibt einerseits beim Glühen kaltverformten Materials bisweilen das Gefüge des kaltverformten Stoffes erhalten, während die Festigkeit stark abfällt[1]), während anderseits bei Kristallen, die dem Röntgenbild nach sich im Urzustande befinden, Eigenschaften vorliegen, die dem verformten Zustand entsprechen[2]). Hier scheint eine erhebliche Verfeinerung der bisherigen Röntgenverfahren unter Heranziehung optischer Erscheinungen notwendig zu sein.

Zusammenfassung.

1. Wechselseitiges Stauchen von Aluminiumwürfeln hat eine ständig zunehmende Verfestigung zur Folge. Diese ist jedoch nach gleichwertigen Verformungen bei wechselseitigem Stauchen geringer als beim gewöhnlichen Stauchversuch.

2. Durch wechselseitiges Stauchen oder Schmieden wird die verschiedenartige Reflexion der einzelnen Kristalle teilweise ausgeglichen. Die Richtungen stärkster Reflexion verschiedener Körner nähern sich bestimmten Lagen und jedes Korn reflektiert ungleichmäßiger als vor der Verformung.

3. Beim gewöhnlichen Druckversuch nehmen die regulärflächenzentriert-gebauten Gitterelemente des Aluminiums Lagen ein, bei denen eine Würfelflächendiagonale [110] der Druckrichtung nahezu parallel liegt: Druckstruktur.

4. Bei wechselseitigem Stauchen stellen sich die Gitterwürfel des Aluminiums in drei gleichwertige Lagen ein, die aus der Stellung des Probewürfels durch Drehung um 45° in je einer seiner drei Würfelflächen hervorgehen.

5. Bei der Zug- und Druckstruktur ist die Richtung größter Längung eine [111]-Richtung. Die Struktur des wechselseitigen Stauchens kann als eine Übereinanderlagerung von drei Druckstrukturen zu jeder der drei Druckrichtungen aufgefaßt werden.

6. Eine eindeutige Verknüpfung der Eigenschaftsänderungen mit den Gefügeänderungen ist bisher nicht möglich.

Bei den Röntgenuntersuchungen wurden wir durch Herrn Ing. Rati, bei den metallographischen Untersuchungen von Fräulein Ch. Zierold unterstützt. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften sind wir für Bewilligung von Mitteln zur Ausführung der Versuche zu besonderem Danke verpflichtet.

Über die Auslösung innerer Spannungen durch Glühen.

Von **M. Polanyi** und **G. Sachs**[3]).

1.

Die Kaltverformung von Kristallen und kristallinischen Aggregaten hat nach zahlreichen Untersuchungen das Zurückbleiben von Spannungen im verformten Körper zur Folge. Ein Teil dieser Spannungen gleicht sich schon bei Raumtemperatur allmählich unter Formänderungen

[1]) Sachs, G.: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle. S. 162, 172. Leipzig 1925. — Koref, F.: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 213. 1925. — Sachs, G. u. E. Schiebold: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 400. 1925.

[2]) Koref, F.: Z. Elektrochem. Bd. 28, S. 511. 1922; Z. Metallkunde Bd. 17, S. 213. 1925.

[3]) Original: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 227. 1925.

Digitized by Google

aus, die in der Regel denen der vorangegangenen Verformung entgegengesetzt gerichtet sind. Diese Nachwirkungserscheinungen heißen „Nachkürzungen“ [1]).

Die Erhöhung der Temperatur hat bei verformten Stoffen weiteren Ausgleich der inneren Spannungen zur Folge. Das Verziehen und Werfen von kaltverformtem Material beim Glühen deutet darauf hin, daß auch dieser Spannungsausgleich mit bleibenden Verformungen verbunden ist [2]).

Eine unmittelbare Messung der bei kaltverformtem Messing nach dem Glühen zurückbleibenden Spannungen versucht G. Masing [3]). Er findet, daß vor beginnender Rekristallisation (300 ° C) die inneren Spannungen auf einen unmerklichen Betrag herabgesunken sind.

2.

Es ist nun im folgenden versucht worden, die beim Glühen kaltverformten Materials vorsichgehenden Verformungen laufend zu verfolgen. Als Verformungsvorgang wurde die Verdrillung gewählt, da die umkehrbaren Wärmedeformationen Längenänderungen sind und infolgedessen keine Verdrillung verursachen.

Die Versuchseinrichtung wird durch Abb. 1 wiedergegeben. Der verdrillte Stab ist in Eisenrohren senkrecht aufgehängt und nimmt etwa die mittlere Hälfte des Ofens ein. Die Eisenrohre sind durch Messingstangen verlängert, die zur Abschwächung der Wärmeleitung mehrfach durchbohrt sind. An den Enden der Messingstange sitzen Meßspiegel auf. Das ganze System ist oben mit dem Ofen fest verbunden; der obere Spiegel gibt also etwaige Verdrehungen des Ofens an. Der untere Spiegel zeigt die Verdrehungen des Stabes im Raume; seine Formänderungen werden erhalten, wenn die Drehung des Ofens abgezogen wird. Die Skalenentfernung betrug 3 m.

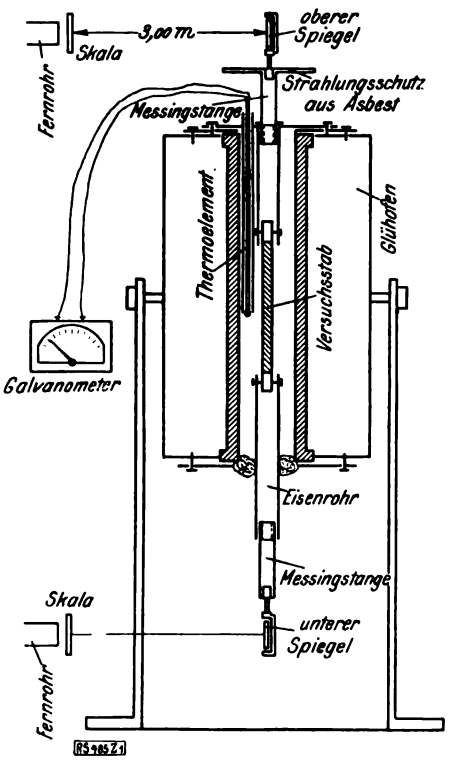


Abb. 1. Versuchseinrichtung zur Messung der Rückdrillung beim Glühen verdrillten Materials.

Die Temperatur wurde gleichmäßig so gesteigert, daß 400 ° C in etwa 20 min erreicht waren, und zwar so hoch, wie noch merkliche Verdrillungen zu beobachten waren. Die Versuche wurden 1—2 mal unterbrochen, um den Einfluß fallender Temperatur zu erkennen. Neuerliche Erhitzung und Abkühlung diente zur Überprüfung des erlangten Gleichgewichts.

Das Material war Elektrolytkupfer in Form gezogener Stangen von 8 mm Durchmesser. Als Ver-

[1]) Vgl. z. B. G. Masing: Ber. d. Phys. Ges. Bd. 21, S. 686. 1919; Z. Metallkunde Bd. 12, S. 33—43. 1920. — F. Körber u. W. Rohland: Mitt. Eisenforsch. Bd. 5, S. 37—54. 1924; vgl. Stahleisen Bd. 44, I, S. 568—569. 1924.

[2]) E. Heyn (Die Theorie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, Berlin 1924) erwähnt S. 185, daß ein kaltgezogener Stab durch Glühen einen stärkeren Durchmesser erhält, also sich verkürzt, während H. Sieglerschmidt (Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 40, S. 215—233. 1922) mitteilt, daß gezogene und gepreßte Stangen sich durch Glühen bleibend verlängern.

[3]) G. Masing u. C. Haase: Wiss. Ver. Siemens-Konz. Bd. 3, 2, S. 22—38. 1924; Z. Metallkunde Bd. 16, S. 257—264, 301—308. 1924; Naturwissensch. Bd. 12, S. 837—843. 1924.

Digitized by Google

suchsproben dienten 16 cm lange Stäbe, deren mittlere Länge von 12 cm um verschiedene Beträge verdrillt wurde. Die Meßlänge war so gewählt worden, daß die Temperatur auf der gesamten Länge möglichst gleichmäßig war. Die Stäbe wurden mehrfach bis 700° C ausgeglüht und zeigten dabei zuletzt noch unregelmäßige Bewegungen bis ± 20 Teilstriche $= \pm 2{,}5\%$ der in den eigentlichen Versuchen beobachteten größten Ausschläge.

3.

Das Ergebnis zweier Versuche an Stäben, die um 2,5 und 10 Umdrehungen verdrillt waren, zeigt Abb. 2. Der grundsätzliche Verlauf der Erscheinung ist folgender: Glühtemperaturen bis 100° C sind kaum wirksam. Bei weiterer Erwärmung treten mit zunehmender Temperatur immer schneller werdende Rückdrillungen ein. Die Rückdrillung hat ihre höchste Geschwindigkeit bei dem um 2,5 Umdrehungen verdrillten Stab bei 500°, bei dem um 10 Umdrehungen verdrillten bei 430° C. Mit weiter steigender Temperatur gehen die Rückdrillungen nach Durchschreiten eines Höchstwertes bei 550 bzw. 480° C wieder um $^1/_6$ bzw. $^1/_{10}$ ihres Höchstwertes zurück. Weitere Erwärmung bis 900° C ist wirkungslos; und auch nach Abkühlung und Wiedererhitzung bleibt das Material im wesentlichen in Ruhe.

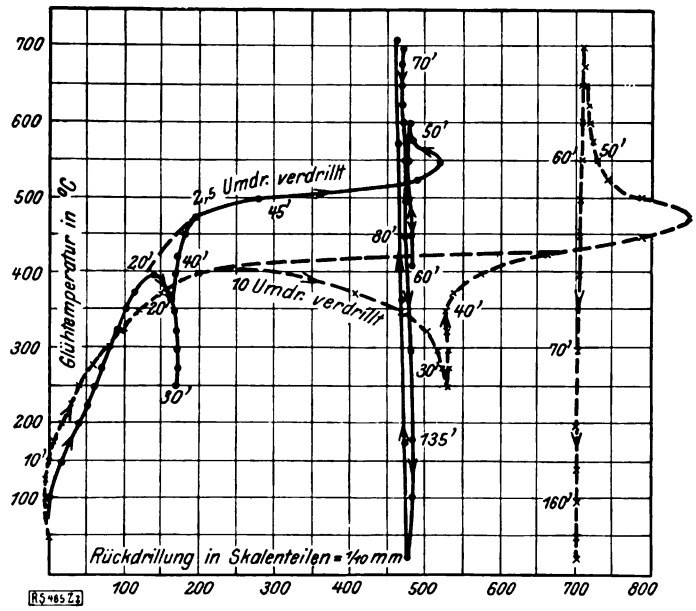


Abb. 2. Beziehung zwischen Rückdrillung und Glühtemperatur. (Der zeitliche Verlauf des Versuches ist aus den Angaben in min ersichtlich, die neben den Kurven eingetragen sind.)

Die spezifischen Rückdrillungen (spez. Schiebungen) betragen insgesamt 0,5 bzw. 0,8 ‰, sind also von der Größenordnung elastischer Formänderungen.

Eine Unterbrechung der Versuche zeigte, daß die Zeit nur von geringem Einfluß auf den Verlauf der Erscheinung ist. Die Kurve der Rückdrillungen läuft bei Wiedererwärmung in die Fortsetzung der ursprünglichen Kurve ein.

4.

Der Verlauf des Effekts — die Rückdrillung, sowie die bei hohen Temperaturen erneut ansetzende Weiterdrillung — läßt sich durch folgendes Bildnis veranschaulichen: Es läßt sich zeigen, daß in einem plastisch verdrilltem Stabe nach der Entlastung die inneren Spannungen so verteilt sind, daß eine Beseitigung der Außenschichten Rückdrillung, eine Beseitigung der Innenschichten eine weitere Verdrillung zur Folge haben muß. Einen ähnlichen Spannungszustand besitzen auch 2 Rohre, die elastisch gegeneinander verdrillt und miteinander verschweißt werden. Die Beobachtungen lassen sich nun verstehen, wenn man sich den verdrillten Stab durch ein solches System von Rohren ersetzt denkt, wobei das äußere Rohr noch als Vertreter

Digitized by Google

der Außenschichten des bleibend verdrillten Stabes stärker verformt sein soll und daher bei niedrigeren Temperaturen rekristallisieren soll als das innere Rohr.

Wir stellen uns nun vor, daß bei Erhöhung der Temperatur zunächst das Außenrohr rekristallisiert, in diesem Augenblick spannungsfrei wird und daher eine Rückdrillung eintritt. Das äußere Rohr wird entsprechend plastisch deformiert, und da dabei ein gewisser Widerstand (des neugebildeten Korns) überwunden werden muß, behalten beide Rohre einen Teil ihres ursprünglichen Spannungsgehaltes bei.

Weitere Erwärmung läßt das innere Rohr rekristallisieren, wobei die Spannungen im Innenrohr beseitigt werden. Dabei verursachen die Spannungen des äußeren Rohres eine Verdrillung im ursprünglichen Sinne. Damit scheint der Spannungsgehalt des Systems im wesentlichen erschöpft zu sein.

Die Versuche lassen also darauf schließen, daß in einem ungleichmäßig verformten Körper das bei der Rekristallisation neugebildete Korn, selbst wenn es im Augenblick der Bildung spannungsfrei wäre, alsbald unter Spannungen gesetzt wird. Dies erklärt, daß ein Erhitzen rekristallisierter Proben auf höhere Temperaturen in der Regel zu weiteren Kornveränderungen (Kornvergrößerung) Anlaß gibt.

Mit dem ohne Rekristallisation vorsichgehenden Ausgleich der inneren Spannungen scheinen die beobachteten Bewegungen nicht zusammenzuhängen. Dieser Ausgleich erfolgt nach G. Masing[1]) bei Messing, bei dem ähnliche Verhältnisse wie bei Kupfer vorliegen dürften, schon bei Temperaturen unter 300° C. Auch liegen die Temperaturen der stärksten Bewegung, wie nach obigen Darlegungen wahrscheinlich gemacht ist, oberhalb der Temperatur beginnender Rekristallisation, die für stark verformtes Kupfer bei etwa 225—250° C liegt[2]).

Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen.

Von **M. Polanyi** und **G. Sachs**[3]).

Bei bleibender Verformung fester Körper ändert sich deren Tragfähigkeit. In den meisten Fällen steigt die getragene Last mit zunehmender Verformung an, eine Erscheinung, die als Verfestigung bezeichnet wird.

Die Auffassung der Verfestigung ist zur Zeit nicht einheitlich. Es liegt besonders eine Aufspaltung der Ansichten vor, deren Ausgangspunkte durch zwei Tatsachen gegeben sind:

1. Bei Dehnung eines Stabes wächst der Verformungswiderstand, bei nachfolgender Stauchung ist der Verformungswiderstand (gegen den Ausgangszustand) herabgesetzt[4]).

2. Jede Kaltverformung steigert die Härte, also einen im großen ganzen ungerichteten Verformungswiderstand[5]).

---

[1]) Vgl. Fußnote 3, S. 189.

[2]) Rassow, E. u. L. Velde: Z. Metallkunde Bd. 12, S. 369—371. 1920. — Schottky, H. u. H. Jungbluth: Krupp Mon. Bd. 4, S. 197—204. 1923; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 17. 1924; Stahleisen Bd. 44 S. 603—604. 1924.

[3]) Original: Z. Physik Bd. 33, S. 692—705. 1925.

[4]) Voigt, W.: Diss. Königsberg 1874. — Bauschinger, J.: Ziviling. Bd. 27, S. 299—348. 1881; Mitt. techn. Labor. München 1886, H. 13.

[5]) Z. B. P. Goerens: Ferrum Bd. 10, S. 65—81, 112—121, 137—151. 1912/13; vgl. Stahleisen Bd. 33, S. 438—444, 1913. — Körber, F. und J. H. Wieland: Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenf. Bd. 3, S. 57—87. 1921; vgl. Z. Metallkunde Bd. 14, S. 207—211. 1922. — Sachs, G.: Mechanische Technologie der Metalle, S. 32, 71, 152. Leipzig 1925.

Digitized by Google

Im folgenden soll untersucht werden, wieweit diese beiden „Verfestigungen" bei der Verformung von Steinsalz eine Rolle spielen. Hierzu wollen wir zunächst das gegenwärtige Bild der beiden Erscheinungen wiedergeben.

1. Spannungsverfestigung.

a) Inhomogene Beanspruchung eines homogenen Körpers. Dieser Fall ist von elastizitätstheoretischer Seite untersucht worden[1]). Das Bild ist das Ergebnis von Ableitungen, die von der Voraussetzung eines „ideal plastischen" Körpers ausgehen, d. h. eines Körpers, bei dem entsprechend Abb. 1 bei Erreichung eines bestimmten Wertes einer Spannungsfunktion (Schubspannung) bleibende Verformung an der betreffenden Stelle eintritt. Eine Erhöhung der Beanspruchung über diesen Wert hinaus wird ausgeschlossen. Ein isotroper, homogener[2]) und ideal plastischer Körper zerfällt bei inhomogener Beanspruchung (z. B. Biegung, Torsion) über eine gewisse Grenze hinaus in einen plastischen und einen elastischen Bereich. Die Größe des plastischen Bereiches nimmt mit steigender Verformung zu, und zugleich wächst die Spannung im noch nicht plastizierten Bereich. Dabei erhöht sich der Widerstand gegen weitere Verformung. Diese „Spannungsverfestigung" ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

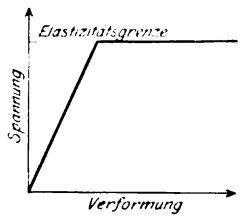


Abb. 1. Spannungs-Verformungskurve des idealplastischen Körpers.

Der Betrag der Spannungsverfestigung[3]) ist unter Umständen aus der Spannungsverteilung im plastizierten Körper berechenbar.

Die Spannungsverfestigung ist einseitig, d. h. bei Umkehr der Richtung der Beanspruchung zeigt sich eine Erniedrigung der Tragfähigkeit („Spannungsentfestigung") von gleichem Betrage wie die Verfestigung. Inhomogene Verformung bewirkt also eine unsymmetrische Verschiebung des elastischen Beanspruchungsbereiches ohne Veränderung seiner Größe[4]).

Als Begleiterscheinungen der Spannungsverfestigung treten innere Spannungen auf, die durch Abtrennung eines Teiles des Körpers auslösbar sind. Ferner sind bei Belastungsänderungen in gewissen Grenzen Hysteresis- und Nachwirkungserscheinungen zu erwarten.

b) Beanspruchung eines inhomogenen Körpers. Beansprucht man einen inhomogenen Körper, so bewirkt jede Beanspruchung — und sei sie noch so gleichmäßig gedacht (z. B. Zugversuch) — eine inhomogene Verformung — und infolge des Materialzusammenhanges — eine inhomogene Spannungsverteilung. Bei Beanspruchung über eine gewisse Grenze hinaus werden also zunächst einzelne Bereiche des Körpers plastisch, während der Rest nur elastisch angespannt wird[5]).

[1]) Hencky, H.: Z. ang. Math. Mech. Bd. 4, S. 223—234. 1924; vgl. Z. Metallkunde Bd. 17, S. 68—69. 1925; vgl. auch die in Z. Physik Bd. 31, S. 748. 1925 zitierten brieflichen Mitteilungen von Herrn E. B. Wolff.

[2]) Der Aufbau der Materie läßt nur homogene und inhomogene Diskontinua zu. Das homogene Diskontinuum ist der Kristall, also ein anisotroper Körper. Isotrope Körper sind also inhomogen, wenn auch nur in kleinsten Bereichen. Daher zeigen auch alle amorphen Körper das in folgendem Abschnitt beschriebene Verhalten inhomogener Stoffe.

[3]) Definiert als Veränderung des Verformungswiderstandes gegenüber dem ursprünglichen.

[4]) Anm. bei der Korr.: Vgl. hierzu die soeben erschienene Arbeit von G. Masing u. W. Mauksch: Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern Bd. 4, S. 74—90. 1925.

[5]) Tammann, G.: Metallographie. — Heyn, E.: Metall Erz Bd. 15, S. 411—422, 436—441. 1918; vgl. Z. V. d. I. Bd. 62, S. 499. 1918. — Masing, G.: Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern Bd. 3, S. 231—239. 1923.

Digitized by Google

Infolgedessen sind bei jeder Beanspruchung inhomogener Körper die gleichen Erscheinungen zu erwarten, die als Merkmale inhomogener Beanspruchung beschrieben sind[1]).

2. Orientierungsverfestigung und Kristallverfestigung.

Verschiedene Forscher haben aus ihren Versuchen geschlossen, daß die beobachtete Erhöhung des Widerstandes bei Verformung zum Teil auf inneren Veränderungen der Kristalle beruht. Die Untersuchung einzelner Kristalle hat bei Verformung durch Zug Widerstandserhöhungen nachgewiesen, die nicht als Spannungsverfestigung deutbar sind. Sie beruhen vielmehr auf folgenden beiden Ursachen[2]).

a) Das Gitter dreht sich während der Dehnung gegenüber der Zugachse, was oft so erfolgt, daß die Zugspannung erhöht werden muß, wenn in der Gleitfläche die für die plastische Verformung ausschlaggebende Schubspannung konstant bleiben soll („Orientierungsverfestigung").

b) Die Schubfestigkeit in der Gleitfläche steigt mit zunehmender Verformung an („Kristallverfestigung").

3. Die verschiedenen Verfestigungen am Einkristall.

Wie soeben erwähnt, erscheint beim Einkristall die Wirkung der Orientierungsänderung und der Kristallverfestigung sichergestellt. Dagegen steht die Erörterung noch aus, wieweit Spannungsverfestigung bei Kristallen mitwirken kann. Die beobachtete Einseitigkeit der Verfestigung beim Biegeversuch[3]) ist ein wichtiges Merkmal der Spannungsverfestigung.

Dem scheint zu widersprechen, daß nach der gegenwärtig in der Literatur vertretenen Ansicht[4]) elastische Nachwirkung bei Einkristallen fehlt; doch trifft diese Ansicht nicht zu, da schon Voigt 1874 bei Biegeversuchen an Steinsalzkristallen sehr kleine Nachwirkungen sichergestellt hat[5]). Dem entspricht auch, daß wir bei der Biegung von Steinsalz, wie gezeigt werden soll, elastische Hysteresis festgestellt haben. Auch ein anderes wesentliches Merkmal inhomogener Verformungen, die Anwesenheit innerer Spannungen, wird durch die im folgenden beschriebenen Versuche nachgewiesen.

4. Einrichtung der Biegeversuche.

Die Versuche wurden an einem Biegeapparat mit kontinuierlicher Belastung durch einen Schwimmkörper und Wasserabfluß ausgeführt. Die Belastung erfolgte entweder in einem Punkte in der Mitte zwischen den Auflagern oder zu gleichen Teilen in zwei Punkten, symmetrisch zur Mitte in je 1 cm Abstand von dieser. Einen Unterschied zwischen den beiden Belastungsarten in bezug auf das Ergebnis haben wir nicht beobachtet. Als Auflager dienten zunächst Stahlschneiden; später wurden in Spitzen gelagerte Stahlrollen verwendet, um etwaige Reibungseinflüsse auszuschalten.

---

[1]) Sachs, G.: Vortrag im Kongreß f. angew. Math. u. Mech. Dresden 1925; vgl. Z. ang. Math. Mech. Bd. 5, S. 127—129. 1925.

[2]) Mark, H., M. Polanyi u. E. Schmid: Z. Physik Bd. 12, S. 58—116. 1922; vgl. Erg. exakt. Naturwiss. Bd. 2, S. 177—245. 1923. — Schmid, E.: Z. Physik Bd. 22, S. 328—333. 1924.

[3]) Voigt, W.: Diss. Königsberg 1874. — Ewald, W. u. M. Polanyi: Z. Physik Bd. 31, S. 139—144. 1925

[4]) v. Wartenberg, H. v.: Verhandl. d. dtsch. phys. Ges. Bd. 20, S. 113—122. 1918. — Masing, G.: ebenda Bd. 21, S. 686. 1919; vgl. Z. Metallkunde Bd. 12, S. 33—43. 1920. — Sachs, G.: Mechanische Technologie der Metalle, S. 130, Leipzig 1925.

[5]) Voigt, W.: Diss. Königsberg 1874.

Digitized by Google

Die Verdrehungen der Stabenden wurden mit Hilfe aufgekitteter Spiegel (Poggendorffsche Anordnung) und einem Fernrohr an einer Skala in 2—3 m Entfernung abgelesen.

5. Versuchsmaterial. Geglühtes Steinsalz.

Für die Versuche stand Steinsalz aus Wieliczka zur Verfügung, das sich durch Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit auszeichnete. Die Versuchsstäbchen wurden herausgespalten und in üblicher Weise geschliffen und poliert.

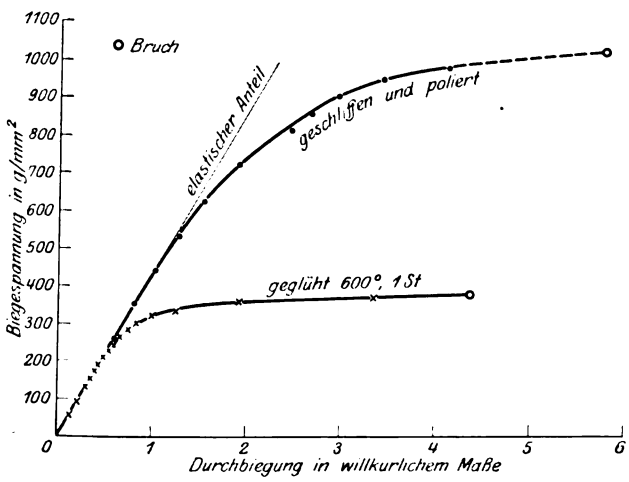


Abb. 2. Spannungs-Durchbiegungskurven für poliertes und geglühtes Steinsalz.

Weiterhin wurden einige Stäbchen im Heraeusofen bei 600° C 1 Stunde ausgeglüht.

Abb. 2 zeigt die Spannungs-Durchbiegungskurven für ein geglühtes und ein poliertes Stäbchen. Die Spannungen sind nach den Lehren der Elastizitätstheorie berechnet, die Durchbiegungen in einem willkürlichen[1]) Maße derart aufgetragen, daß die ersten Teile der Kurven annähernd zusammenfallen. Dies entspricht der Annahme, daß die Elastizitätsmoduln des polierten und geglühten Materials gleich sind.

Bleibende Verformungen waren bei den geglühten Stäbchen bei Belastungen von etwa 200 g/qmm ab nachweisbar. Die Elastizitätsgrenze geglühter Steinsalzkristalle liegt also sicher unter 200 g/qmm. Der Bruch erfolgt, wie Abb. 3 zeigt (bei Versuchsdauern von ∽ 2—80 min), zwischen 380 und 420 g/qmm (Verringerung der Versuchsdauer bewirkt dabei einen geringen Abfall der Bruchspannung).

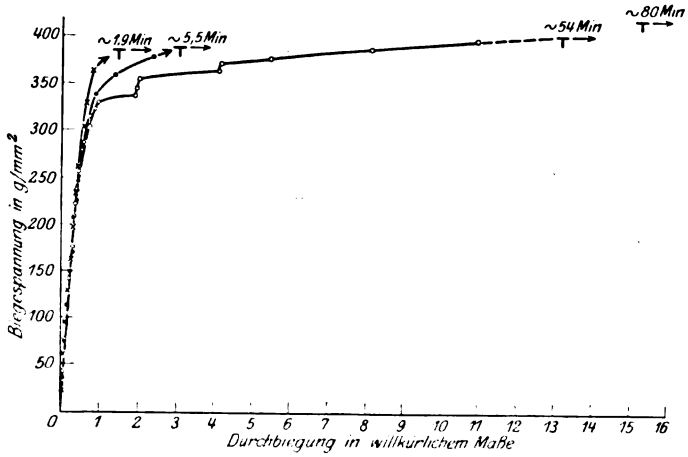


Abb. 3. Spannungs-Durchbiegungskurven für geglühte Steinsalzkristalle (600°, 1 Stunde) bei verschiedener Versuchsdauer.
T Bruch, → bedeutet, daß die genaue Bruchformänderung nicht mit Sicherheit festzustellen ist.

Bei poliertem Steinsalz traten die ersten merklichen bleibenden Formänderungen unter 500 g/qmm ein. Der Bruch erfolgt bei Belastungen über 1000 kg/qmm[2]).

Die Gesamtformänderungen bis zum Bruch sind beim geglühten Material in der Regel größer als beim polierten. Im übrigen nehmen sie, wie Abb. 3 zeigt, mit steigender Versuchsgeschwindigkeit anscheinend ab.

[1]) Die jenseits der Elastizitätsgrenze angegebenen Spannungen, insbesondere die Bruchspannungen, sind daher größer als die wirklichen. (Vgl. die Spannungsverteilung in Abb. 9.)

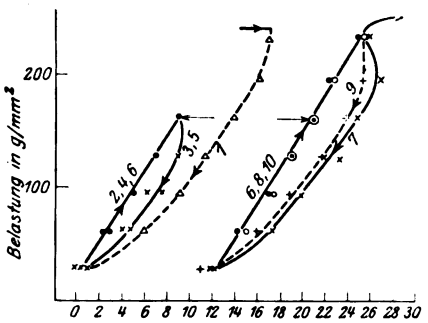
[2]) Die Angaben stimmen mit denen von W. Ewald und M. Polanyi (Z. Physik Bd. 28, S. 29—53. 1924) überein.

Digitized by Google

Aus dem Verlauf der Spannungs-Verformungskurve ergibt sich, daß eine Elastizitätsgrenze, definiert als diejenige Spannung, bei der die ersten bleibenden Formänderungen auftreten, bei Steinsalz im Biegungsversuch nicht feststellbar ist. Jedenfalls liegt die Elastizitätsgrenze bei polierten Stäben unter 500 g/qmm, bei geglühten unter 200 g/qmm[1]). Je feiner die Versuchseinrichtung, bei um so niederen Spannungen dürften sich bleibende Formänderungen nachweisen lassen. Die Elastizitätsgrenze ist außerdem, wie Abb. 3 zeigt, von der Versuchsgeschwindigkeit abhängig.

6. Hookesches Gesetz und elastische Hysteresis.

Sowohl geglühte wie polierte Steinsalzstäbchen zeigen entsprechend Tab. 1 sowie Abb. 4 und 5 nach bleibenden Verformungen ausgesprochene elastische Hysteresis. Der Effekt ist — besonders beim geglühten Material — sehr klein und beträgt maximal etwa 1 mm der in 2 m Entfernung aufgestellten Skala. Die scharfe Reproduzierbarkeit der Meßpunkte (vgl. Tab. 1) läßt jedoch den Hysteresiseffekt als sichergestellt erscheinen. Die Hysteresisschleife nimmt erst nach einigen Belastungswechseln eine merklich unveränderliche Lage und Größe an. Jede Verschiebung der Grenzen verschiebt auch, wie



Durchbiegung in Skalenteilen ($=^1/_{10}$ mm) abzüglich einen der Spannung proportionalen Betrag.

Abb. 4. Hysteresisschleifen bei einem gebogenen geglühten Steinsalzprisma.

△ = Erste Entlastung,
● = Belastung,
/ = Entlastung,
○ = Belastung mit 1 Minute Ruhe,
+ = Entlastung mit 1 Minute Ruhe.

Die Zahlen stimmen mit denen der ersten Spalte von Tab. 1 überein und geben die Reihenfolge der Versuchsreihen an.

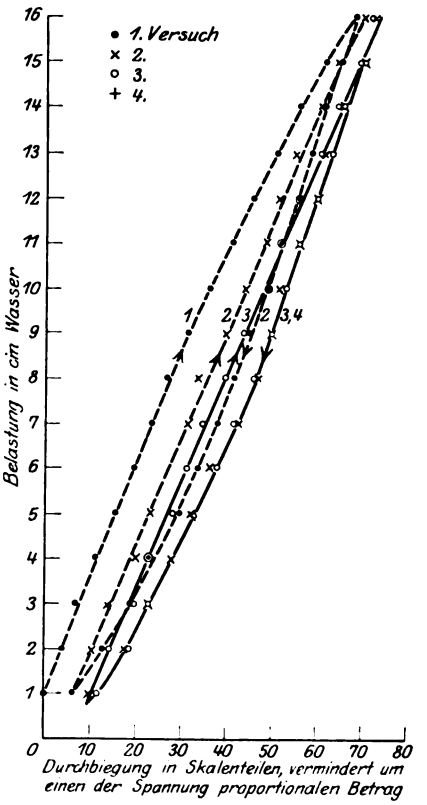


Abb. 5. Hysteresisschleifen bei einem gebogenen polierten Steinsalzprisma (Stab der Abb. 6).

bekannt[2]), die Lage der Hysteresisschleife. An der oberen Grenze treten durch Erschütterungen leicht zusätzliche bleibende Verformungen ein, wodurch die Hysteresisschleife, wie in Abb. 5, zu höheren Verformungen hinausgeschoben wird.

Die Hysteresisschleifen wurden meist bei laufender Maschine aufgenommen. Einige Minuten Ruhe nach jeder Belastungsänderung hatten, wie Abb. 4 zeigt, eine sehr schwache, aber nach-

[1]) Es treten also schon weit unter der röntgenographisch bestimmten Elastizitätsgrenze von 900g/qmm (A. Joffé, M. W. Kripitschewa u. M. A. Lewitzky, Z. Physik Bd. 22, S. 286—302. 1924; vgl. Z. Physik Bd. 31, S. 576—583. 1925) erhebliche bleibende Verformungen auf.

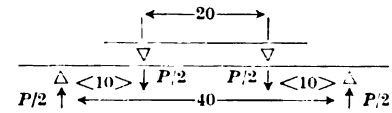
[2]) Vgl. G. Sachs: Mech. Technologie S. 134.

Digitized by Google

Tabelle 1. Biegeversuch an einem ausgeglühten Steinsalzstäbchen.

Glühtemperatur 600°, 1 Stunde. Abmessungen des Stäbchens: Höhe = 1,94 mm, Breite = 6,68 mm. Auflagerabstand 40 mm, Skalenentfernung 3000 mm.

Richtung der Beanspruchung	Belastung σ in g/qmm	Skala α in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen $\Delta\alpha$ in $^1/_{10}$ mm	Bemerkungen
↓	0	0		Zweipunktbelastung:
	28,6	10	10	
	62,3	22	12	
	96,0	35	13	
	129,7	47	12	
↑	96,0	37	10	
	62,3	25	12	
	28,6	13	12	
↓	62,3	24	11	
	96,0	36	12	
	129,7	47	11	
	163,4	64	17	
	197,1	87	23	
	nach 1′	91		
↑	163,4	81	10	
	129,7	70	11	
	96,0	58	12	
	62,3	46	12	
	28,6	33	13	
↓	62,3	44	11	
	96,0	55^5	11^5	
	129,7	67	11^5	
	163,4	79	12	
↑	129,7	68	11	
	96,0	57	11	
	62,3	45	12	
	28,6	32	13	
↓	62,3	43	11	
	96,0	55	12	
	129,7	67	12	
	163,4	79	12	
↑	129,7	68	11	
	96,0	57	11	
	62,3	44^5	12^5	
	28,6	31^5	13	



Die Belastung ist auf den Stäbchenquerschnitt nach der Elastizitätstheorie berechnet.

↓ = Belastung
↑ = Entlastung

Digitized by Google

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Richtung der Beanspruchung	Belastung σ in g/qmm	Skala α in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen $\Delta\alpha$ in $^1/_{10}$ mm	Bemerkungen
↓	62,3	43^5	12	
	96,0	55^5	12	
	129,7	67	11^5	
	163,4	78^5	11^5	
↑	129,7	68^5	10	
	96,0	57^5	11^5	
	62,3	44^5	12^5	
	28,6	32^5	12^5	
↓	62,3	44	12	
	96,0	55	11	
	129,7	66^5	11^5	
	163,4	78^5	12	
	197,1	90^5	12	
	230,8	141	50^5	
	239,2*	296	155	
↑ 1	230,8	295	1	Die Zahlen in der ersten Spalte stimmen mit denen der Abb. 4 überein.
	197,1	284^5	10^5	
	163,4	272	12^5	
	129,7	259^5	12^5	
	96,0	247	12^5	
	62,3	234	13	
	28,6	219	15	
↓ 2	62,3	231	12	
	96,0	243	12	
	129,7	255	12	
	163,4	267	12	
↑ 3	129,7	57	10	
	96,0	45^5	11^5	
	62,3	33	12^5	
	28,6	18	15	
↓ 4	62,3	30^5	12^5	
	96,0	43	12^5	
	129,7	55	12	
	163,4	67	12	
↑ 5	129,7	57	10	
	96,0	44^5	12^5	
	62,3	32	12^5	
	28,6	18^5	13^5	

*) Erschütterung.

Digitized by Google

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Richtung der Beanspruch.	Belastung σ in g/qmm	Skala α in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen $\Delta\alpha$ in $^1/_{10}$ mm
	(28,6)	(218[5])	
	62,3	230[5]	12
	96,0	243	12[5]
↓ 6	129,7	255	12
	163,4	267	12
	197,1	278[5]	11[5]
	230,8	291	12[5]
		292	
	197,1	283	9
	163,4	271	12
↑ 7	129,7	258	13
	96,0	246	12
	62,3	233[5]	12[5]
	28,6	218	15[5]
	62,3	230[5]	12[5]
	96,0	243	12[5]
↑ 8	129,7	255	12
	163,4	267	12
	197,1	279	12
	230,8	291	12

Richtung der Beanspruch.	Belastung σ in g/qmm	Skala α in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen $\Delta\alpha$ in $^1/_{10}$ mm
	197,1	281[5]	9[5]
	163,4	270	11[5]
↑ * 9	129,7	258	12
	96,0	245	12[5]
	62,3	252	13
	28,6	217	15
	62,3	231	14
	96,0	243[5]	12[5]
↓ * 10	129,7	255	11[5]
	163,4	267	12
	197,1	279	12
	230,8	291[5]	12[5]
	264,5	332	
	271,3	≈ 600	
↓	278,0	≈ 990	
	284,8	≈ 1430	
	≈ 291,5	≈ 1600	
	≈ 295	Bruch	

*) Nach jeder Belastung und Entlastung 1 Minute gewartet.

weisliche Verringerung der Hysteresisschleife zur Folge (vgl. Tab. 1). Die Hysteresis ist also, wie zu erwarten, mit Nachwirkung verbunden. Die von uns bei Entlastung beobachteten Nachwirkungen lagen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. W. Voigt hat jedoch schon Nachwirkungserscheinungen bei gebogenem Steinsalz beobachtet und ausführlich beschrieben[1]).

Die Hysteresisschleife zeigt nach Abb. 4 und 5 eine merkwürdige Form (vgl. auch Tab. 1). Während der aufsteigende Ast (Belastung) mit hoher Annäherung geradlinig verläuft, bildet der absteigende Ast eine gekrümmte Kurve. Das Hookesche Gesetz, für dessen praktische Gültigkeit die Voigtschen Versuche an Steinsalz einen wichtigen Beleg bildeten, reduziert sich also bei eingehender Untersuchung auf den aufsteigenden Ast der Hysteresisschleife.

7. Einseitige Verfestigung.

W. Voigt[2]) sowie W. Ewald und M. Polanyi[3]) haben die Verfestigung von Steinsalzkristallen beim Biegeversuch einseitig gefunden. Voigt gibt an, daß beim ersten Wechsel der Beanspruchungsrichtung die Kurve der ersten gleich ist, bei nochmaligem Wechsel dagegen schneller als die erste Kurve zu höheren Verformungen verläuft.

[1]) Voigt, W.: Diss. Königsberg 1874.
[2]) Voigt, W.: Diss. Königsberg 1874.
[3]) Ewald, W. u. M. Polanyi: Z. Physik Bd. 31, S. 139—144. 1925.

Digitized by Google

Wir können, wie Abb. 6 zeigt, diese letzte Beobachtung bei poliertem Steinsalz nicht völlig bestätigen. Sowohl die Kurve nach einmaligem Belastungswechsel (2) wie die nach zweimaligem (3) verlaufen sehr ähnlich der ursprünglichen Kurve (1)[1]). Eine nähere Betrachtung zeigt allerdings, daß die Proportionalität bei der ursprünglichen Kurve praktisch bis zu höheren Belastungen erfüllt ist als bei den späteren Kurven.

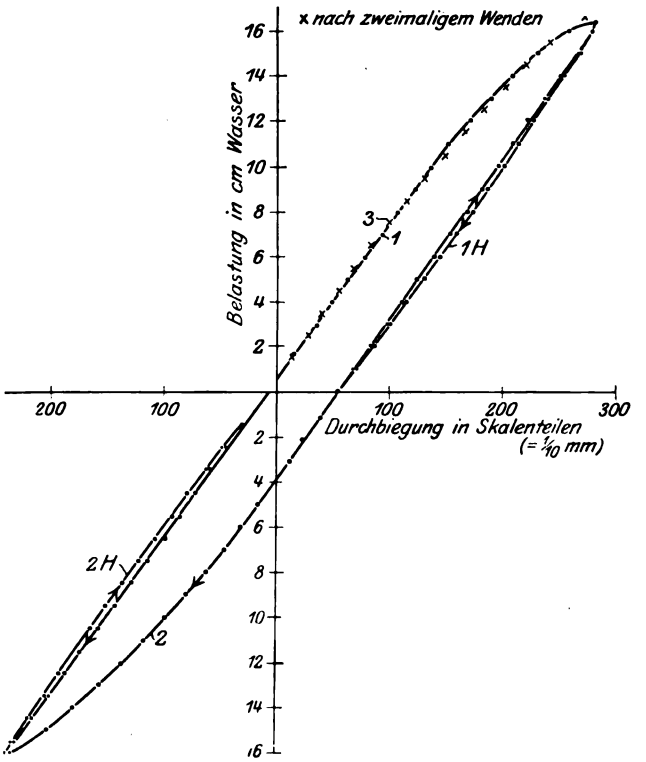


Abb. 6. Biegekurven von poliertem Steinsalz bei mehrmaligem Belastungswechsel und mehrmaligem Wechsel der Beanspruchungsrichtung. (Abmessungen: Höhe = 5,05 mm, Breite = 2,05 mm, Auflagerentfernung = 40 mm; Skalenentfernung 181 mm, Einpunktbelastung: 1 cm Wasser = 28,6 g.)

8. Der Nachweis innerer Spannungen.

E. Heyn[2]) hat innere Spannungen in inhomogen verformten Metallkörpern (gezogenen Stangen) dadurch nachgewiesen und gemessen, daß Schichten des Materials mechanisch abgehoben und die dadurch entstehenden Formänderungen gemessen wurden. Ähnlich müssen sich bei plastisch gebogenen Steinsalzprismen durch Ablösen der Oberflächenschichten mittels Wasser im entlasteten Zustande innere Spannungen nachweisen lassen. Von 17 dahingehenden Versuchen an polierten Steinsalzkristallen ergaben 14 Stäbchen (= 80%) in der Tat bei Ablösung der Oberflächenschichten Bewegungen, die einen inneren Spannungsgehalt der plastisch gebogenen Steinsalzkristalle beweisen.

Abb. 7 zeigt einen Versuch, bei dem die Unterseite (Zugseite) durch Aufspritzen von Wasser (je 5 Tropfen pro $^1/_2$ Minute) einige Minuten angefeuchtet, dann durch Absaugen getrocknet und einige Minuten in trockenem Zustande belassen wurde. Die Oberseite war mit Kanadabalsam abgedeckt. Die Ablösung der Unterseite hat, wie Abb. 7 zeigt, Rückbiegungen zur Folge, die nach Ablösen von 0,81 mm der ursprünglichen Höhe von 2,05 mm etwa $^3/_4$ der bleibenden Durchbiegung aufheben.

Ablösen der Oberseite (Druckseite) in entsprechender Weise hat nach Abb. 8 eine Verstärkung der Durchbiegung

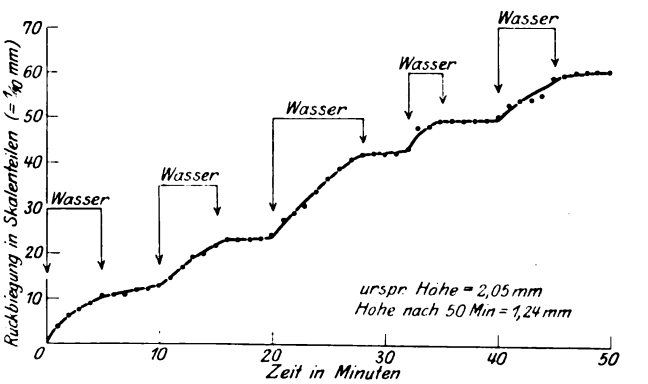


Abb. 7. Rückbiegungen eines plastisch gebogenen Steinsalzprismas im entlasteten Zustande beim Bespritzen der Unterseite (Zugseite) mit Wasser. (Bleibende Durchbiegung = 82 Skalenteile.)

[1]) Bei tordierten Aluminiumkristallen tritt dagegen bei Wechsel der Verdrehungsrichtung eine weitere starke Verfestigung ein.

[2]) Heyn, E.: Handbuch der Materialienkunde Bd. 2. Berlin 1913.

Digitized by Google

zur Folge. Diese beträgt nach Ablösen von 0,33 mm der ursprünglichen Höhe von 1,79 mm etwa $^1/_4$ der bleibenden Durchbiegung.

Das von den aufgekitteten Spiegeln ausgeübte Biegungsmoment erwies sich, wie Veränderung der Auflagerentfernung und damit des Vorzeichens und der Größe dieses Momentes zeigte, als einflußlos.

Versuche an nicht absichtlich gebogenem Material (gespalten, geschliffen und poliert) ergaben ebenfalls Bewegungen, die sich zwanglos durch die Beobachtung erklären, daß die gespaltenen Stäbchen häufig stark verbogen sind[1]).

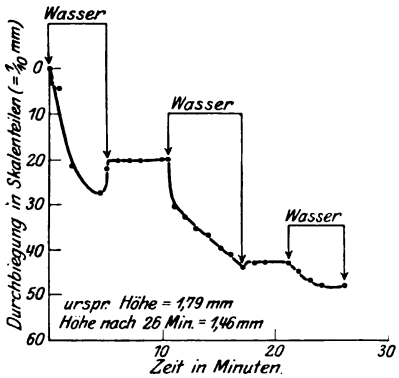


Abb. 8. Verstärkung der Durchbiegungen eines plastisch gebogenen Steinsalzprismas im entlasteten Zustande beim Bespritzen der Oberseite (Druckseite) mit Wasser. Bleibende Durchbiegung = 174 Skalenteile.)

Die beobachteten Effekte lassen sich erklären, wenn man bei Belastungen im plastischen Gebiet eine Span-

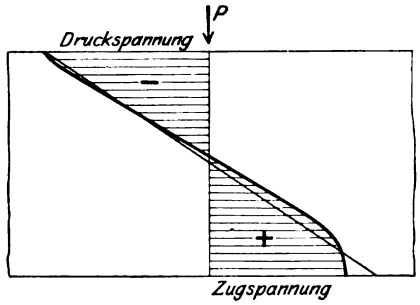


Abb. 9. Spannungszustand in einem plastisch gebogenen Steinsalzkristall unter Belastung.

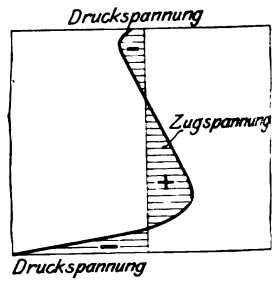


Abb. 10. Spannungszustand in einem plastisch gebogenen Steinsalzkristall nach der Entlastung.

nungsverteilung nach Abb. 9 annimmt. Danach müssen die Spannungen an der Druckseite größer sein als an der Zugseite und an der Zugseite stärkere plastische Verformungen stattgefunden haben[2]), die zu der aus Abb. 9 ersichtlichen Abweichung der Spannungsverteilung vom Hookeschen Gesetz führen.

Entlastung führt dann zu dem in Abb. 10 skizzierten Spannungszustand, der die beobachteten Effekte erklärt.

Herrn Karnop danken wir für die Unterstützung bei der Ausführung einiger Versuche. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für die Unterstützung der Versuche zu besonderem Danke verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Die Elastizitätsgrenze von geglühtem Steinsalz (600°, 1 St.) liegt unter 200 g/qmm, die Elastizitätsgrenze von poliertem Steinsalz unter 500 g/qmm. Vor Eintritt des Bruches treten stets bleibende Formänderungen auf.

2. Nach plastischer Durchbiegung tritt elastische Hysteresis auf. Die „elastischen" Formänderungen sind dann bei Belastung den Spannungen proportional, bei Entlastung dagegen nicht.

3. Durch Ablösen der Oberflächenschichten plastisch gebogener Kristalle entstehen Bewegungen, welche die Anwesenheit innerer Spannungen beweisen.

[1]) Vgl. Ewald, W. u. Polanyi, M.: Z. Physik Bd. 28, S. 29—50. 1924.

[2]) Dies dürfte in Beziehung stehen zu der Tatsache, daß die plastizierende Wirkung von Wasser auf der Druckseite stärker ist als auf der Zugseite (W. Ewald u. M. Polanyi: Z. Physik Bd. 28, S. 29—50. 1924), d. h. daß die Wirkung des Wassers dort am größten ist, wo das stärkste Hindernis liegt.

Digitized by Google

Über graphische Auswertung von Röntgenphotogrammen.

Von **E. Schiebold**[1]).

I. Allgemeines über die Auswertung von Röntgenphotogrammen.

Die Auswertung von Röntgenphotogrammen wie ihre Herstellung erfolgt in verschiedener Hinsicht: 1. Feststellung der Anordnung (Textur) und kristallographischen Orientierung von Kristallen, z. B. in gewalzten Blechen oder gegossenen Metallen; hierzu gehört auch die Feststellung von kristallographisch wichtigen Elementen (Gleitflächen, Schiebungsvektoren usw.) in kristallinen Aggregaten. 2. Bestimmung der Atomanordnung (Struktur) in Kristallen, d. i. Aufstellung der stereochemischen Formel, hierzu gehört die Raumgruppen- und Symmetriebestimmung. 3. Feststellung des Dispersitätsgrades (Korngröße, Teilchengröße) in den kristallinen Aggregaten, d. i. die Größe der einheitlichen Gitterbezirke. Als Grenzfrage gehört hierzu die Unterscheidung von amorpher und kristalliner Phase. 4. Zahlreiche weitere Probleme physikalisch-chemischer Art (Modifikationsänderungen, Mischkristallbildung, Struktur chemischer Verbindungen, Legierungen, Eutektika usw.).

II. Die Hilfsmittel der graphischen Auswertung.

Als Hilfsmittel bei der graphischen Auswertung dienen die kristallographischen Projektionsmethoden (stereographische, gnomonische und Quenstedtsche Linearprojektion sowie die Reflexprojektion, die verschiedenen Verfahren der Verwandlung der Projektionsarten ineinander, die Lagenkugel [Weissenberg[17])] und die Polfigur [Wever[41])], sowie das reziproke Gitter und seine Umklappungen in die Ebene, Schablonen, Netze, Nomogramme und Fluchtlinientafeln für besondere Funktionszusammenhänge). Der Verfasser diskutiert die Eigenschaften des Laue-diagramms als „Reflexprojektion“[7]) und zeigt, wie dasselbe in Verbindung mit einem Reflexnetz zur Goniometrie der Kristalle mit Hilfe von Röntgenstrahlen verwendet werden kann. [Vgl. F. Rinne[9]).]

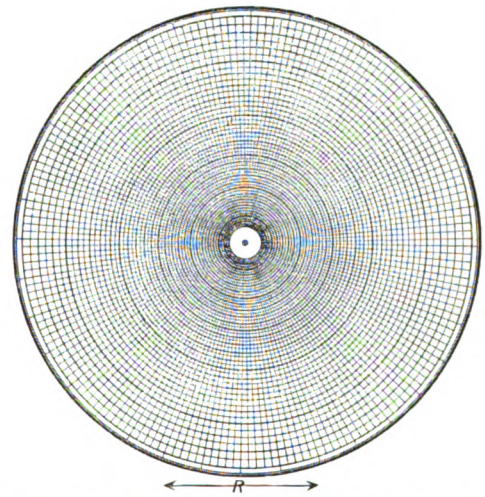


Abb. 1a. Reflexnetz. Achse der Polkugel und Primärstrahlrichtung senkrecht zur Bildebene.
Konzentrische Kreise entsprechen den Glanzwinkeln (α) mit dem Intervall von $^1/_2{}^\circ$ ($3^\circ \leq \alpha \leq 28^\circ$), die radialen Geraden entsprechen dem Azimut (φ) mit dem Intervall von 2°.

Das Reflexnetz Abb. 1a und 1b stellt die Abbildung der Meridiane und Breitenkreise der Kugel infolge der Reflexion des Primärstrahles an den Netzebenen verkörpert durch ihre Normaleneinstiche auf der Kugel dar. Je nach der Lage der Pole zum Primärstrahl erhält man 2 verschiedene Abbildungen; in 1a stellen sich die Meridiane als Geradenbüschel durch den Nullpunkt, die Breitenkreise als konzentrische Kreise mit Radius $\varrho = R\,\mathrm{tg}2\alpha$ dar, in 1b entsprechen den Meridianen Ellipsen, den Breitenkreisen Kurven 4. Ordnung. Im Falle schiefer Lage der Pole zum Primärstrahl verzerren sich die Ellipsen in allgemeine Kegelschnitte und die symmetrischen Kurven 4. Ordnung in unsymmetrische gleichen Grades. [Vgl. Lit. [43. 48]).] Das Netz 1a

[1]) Gegenüber der Originalmitteilung (Z. f. Physik Heft 6, Bd. 28, S. 355. 1924) sind einige unwesentliche Veränderungen und Ergänzungen der Literatur vorgenommen worden.

Digitized by Google

wird nach F. Rinne und E. Schiebold[9]) zur direkten Ablesung von Glanzwinkel und Azimut aus dem Lauediagramm verwendet; das neue Netz 1 b leistet für die Reflexprojektion dieselben Dienste wie das Wulffsche Netz[26]) für die stereographische und das Hiltonsche Netz[27]) für die gnomonische Projektion. Beim Drehen der Kugel um die Polachse durchlaufen die Laueреflexe die Kurven 4. Ordnung[28]). (Vgl. Abb. 5 und 6.)

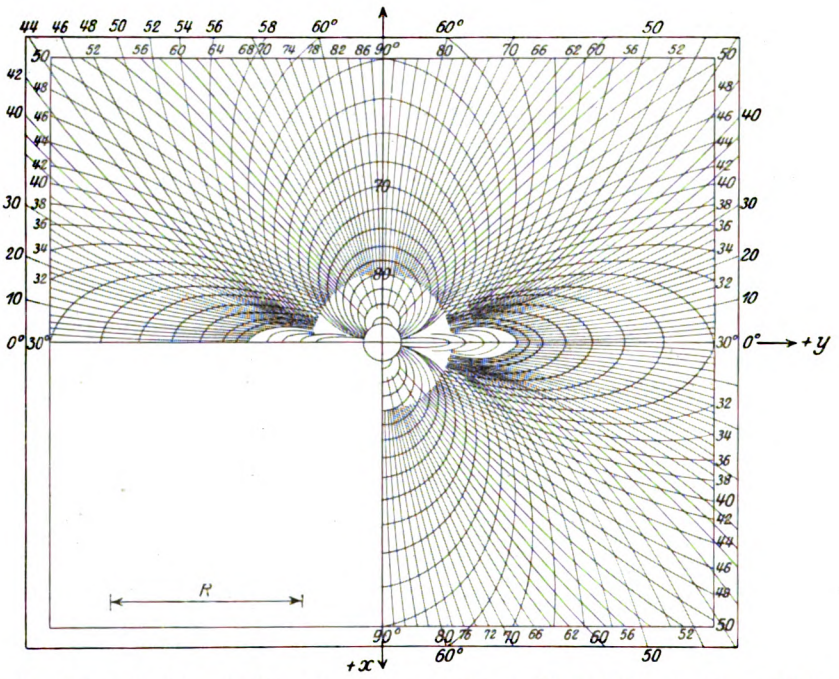


Abb. 1 b. Reflexnetz. Achse der Polkugel parallel zur Bildebene, Primärstrahl senkrecht zur Bildebene. Meridiane = Ellipsenschar symmetrisch zur x-Achse, Breitenkreise = Kurven 4. Ordnung symmetrisch zur y-Achse.

III. Graphische Methode beim Laueverfahren.

Die Übertragung der Reflexprojektion (Lauediagramm) in andere Projektionsarten geschieht auf graphischem Wege (mit Hilfe von Netzen und Schablonen, Maßstäben usw.) [Vgl. Lit. [7, 9, 25]).] Ein wichtiges Kapitel ist die Indizesbestimmung der reflektierenden Netzebenen. Einfache Fälle sind in der Literatur mehrfach diskutiert worden. [Vgl. Lit. [9]).] Eine allgemeine rechnerische Methode der Auswertung ist zuerst vom Verfasser angegeben worden. [Vgl. Lit.[7, 10]).]*) Für bestimmte einfache Durchstrahlungsrichtungen bei kubischen Kristallen lassen sich Schablonen konstruieren, die, mit dem Lauediagramm zur Deckung gebracht, sofort die Indizes ergeben. (Vgl. Abb. 2 und 3.)

Abb. 2 stellt die Zonenellipsen bei einer Aufnahme in Richtung einer vierzähligen Achse dar. Der zugehörige Index l ist in den einzelnen Quadranten gleich 1, 2, 3, 4. Die Zahlen an den Ellipsen geben die beiden anderen Indizes h, k an, so daß z. B. die gezeichneten Punkte die Indizes 864 = 432 und 543 haben. Punkte auf den beiden anderen vierzähligen Achsen haben h bzw. $k = 0$. (Reihenfolge und Vorzeichen be-

*) In einer demnächst erscheinenden Arbeit wird die Aufgabe ganz allgemein für beliebiges Kristallsystem und beliebige Durchstrahlungsrichtung behandelt, sowohl bei bekanntem Kristallsystem und Orientierung zum Primärstrahl als auch für den Fall der Unkenntnis dieser Größen. Zur näheren Erläuterung werden in der Praxis vorkommende Spezialfälle behandelt, mit besonderer Berücksichtigung der bei Metallen und Legierungen häufigen hochsymmetrischen Kristallsysteme. Die letztgenannte Aufgabe ist für einen Spezialfall bereits von R. Gross in seiner „erweiterten Lauemethode" und beim Studium der Struktur von Wolframdrähten behandelt worden[30]).

Digitized by Google

achten!) Abb. 3 zeigt die Zonenellipsen bei Durchstrahlung in Richtung einer zweizähligen Achse. (Schliff parallel Rhombendodekaeder.)

Zur Raumgruppenbestimmung mit Hilfe der Laue- und Drehkristalldiagramme wird in der genannten Arbeit[55]) eine neue Konstruktion des Indizesfeldes mit Hilfe des reziproken Gitters

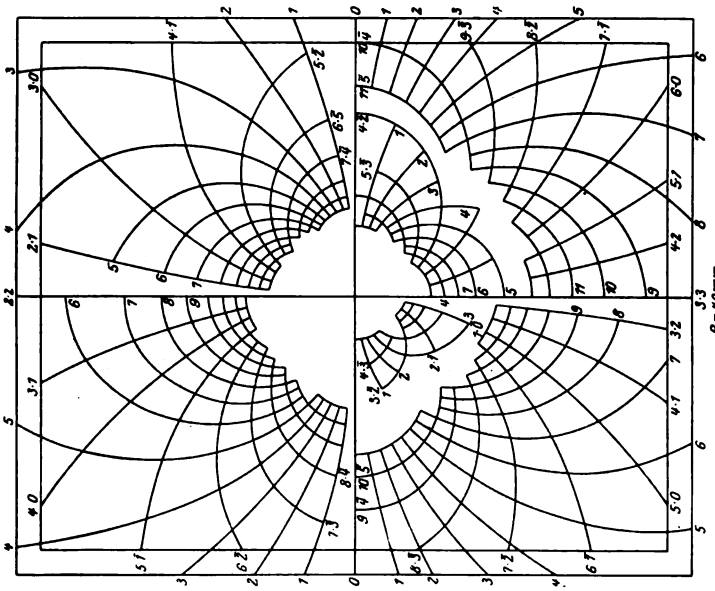


Abb. 3. Schablone zur Indizesbestimmung im kubischen Kristallsystem. Durchstrahlungsrichtung parallel einer Würfelflächendiagonalen (zweizählige Drehachse). Aufzählungsindex $(h + k)$ wechselt in den 4 Quadranten von 1–6.

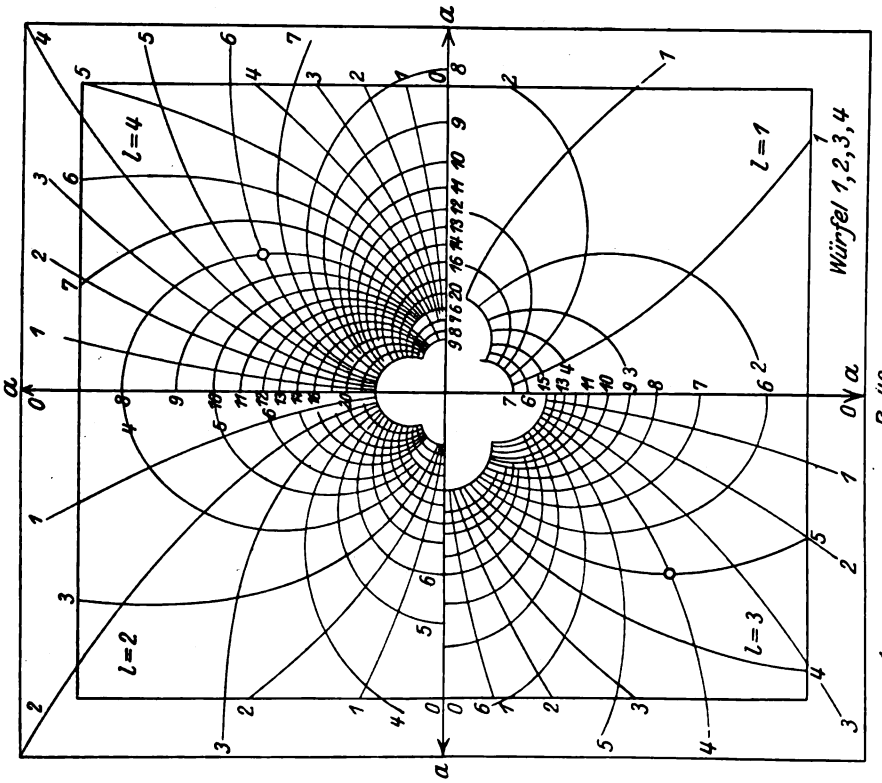


Abb. 2. Schablone zur Indizesbestimmung im kubischen Kristallsystem. Durchstrahlungsrichtung parallel einer Würfelkante. Aufzählungsindex (l) wechselt in den 4 Quadranten von 1–4.

Digitized by Google

und der Ewaldschen Ausbreitungskugel angegeben, die im Gegensatz zu den bisherigen Darstellungen durch physikalische Bedeutung der maßgebenden Größen ausgezeichnet ist. [Vgl. Lit. [25]).]

Zur Parameterbestimmung der Atome im Raumgitter werden die bisher angewandten graphischen Verfahren mit Hilfe des Strukturfaktors erläutert.

IV. Graphische Methoden beim Drehkristallverfahren.

Das Drehkristallverfahren nach E. Schiebold[31]) und M. Polanyi[32]) sowie M. Polanyi und K. Weissenberg[39, 47]) läßt sich zur Strukturbestimmung bei Einkristallen mit besonderem Vorteil anwenden. Die Methode der Auswertung nach E. Schiebold sei im folgenden kurz angegeben*): Es werden (wenn angängig) Kristallplatten (K) benutzt, die mit einer polierten Fläche an einer Platinschneide anliegen, so daß die Drehachse (z) mit einer kristallographischen Richtung $[uvw]$ zusammenfällt. Das Beugungsmuster wird zur Vereinfachung auf einer senkrecht zum Primärstrahl stehenden photographischen Platte oder auf einem Film aufgefangen; die kontinuierliche Drehung während der Durchstrahlung geschieht in der Regel nur um kleine Winkel (φ) um die Ruhelage (Pendelmethode).

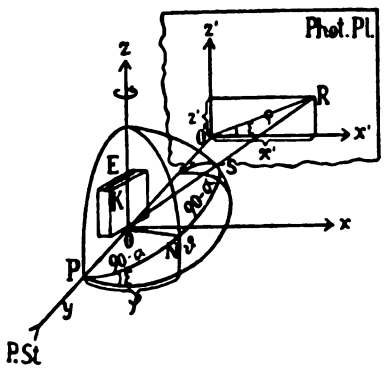


Abb. 4. Geometrische Verhältnisse beim Drehkristallverfahren nach E. Schiebold.

1. Messung der Koordinaten. Zur Auswertung der Schichtliniendiagramme (vgl. Abb. 4) werden die Polarkoordinaten ϱ (Abstand des Schwerpunktes der Spektrallinie vom Nullpunkt) und $\sphericalangle \varepsilon$ (Neigungswinkels des Radiusvektors zum Zuge des Hauptspektrums) ausgemessen. Aus 1) $\operatorname{tg} 2\alpha = \varrho/R$ und 2) $\sin\vartheta = \sin\varepsilon\cos\alpha$ folgt „Glanzwinkel" (α) und „Höhe" (ϑ) (= Winkel der Netzebenennormalen mit der zur Horizontalebene senkrechten Drehachse, wobei R = Abstand der photographischen Platte von der Schneide ist). Die Lösung von Gleichung (1) und (2) kann leicht mit Hilfe von Nomogrammen geschehen. (ON = Netzebenennormale.)

2. Projektion des Schichtliniendiagramms. Man trägt an Stelle der Polarkoordinaten: $\varrho = R\operatorname{tg} 2\alpha$ und ε (Azimut) die neuen Polarkoordinaten $\varrho' = R_0 \sin\alpha$ und $\sphericalangle \vartheta$ für jeden Interferenzpunkt auf. (R_0 = Radius der Abbildung, gewöhnlich 1000 mm.) Die Schichtlinienhyperbeln (1. Art) werden gerade Linien parallel zum Hauptspektralzug mit dem kleinsten Abstand

$$z_0 (= R_0 \sin\alpha \sin\vartheta) = \lambda R_0 s / 2 T_{uvw}; \qquad s = h u + k v + l w,$$

die „Schichtlinien 2. Art" (s. S. 206) werden, falls sie auftreten, gerade Linien senkrecht oder (flache) Hyperbeln schräg zum Hauptspektralzug.

3. Kantenlängen und Winkel des Elementarkörpers. Die Bestimmung geschieht 1. direkt und 2. auf dem Umwege über das reziproke Gitter. Als Kantenlängen und Winkel desselben nimmt der Verfasser die Koeffizienten der quadratischen Form:

$$R_0^2 \sin^2\alpha = R_0^2 (K_{11} h^2 + K_{22} K^2 + K_{33} l^2 + 2 K_{12} h k + 2 K_{23} k l + 2 K_{31} l h),$$

Kanten $a' b' c'$ und Winkel $\alpha' \beta' \gamma'$, also:

$$\left.\begin{array}{lll} a' = R_0 \sqrt{K_{11}}, & b' = R_0 \sqrt{K_{22}}, & c' = R_0 \sqrt{K_{33}}; \\ \alpha', \beta', \gamma' \text{ aus } \cos\alpha' = K_{23} R_0^2 / b' c', & \cos\beta' = K_{31} R_0^2 / c' a', & \cos\gamma' = K_{12} R_0^2 / a' b'. \end{array}\right\} \quad (4)$$

Der Zusammenhang mit den Kanten a, b, c und Winkeln α, β, γ des Raumgitters ist durch die Gleichungen vermittelt:

$$a' = \frac{1}{a}\frac{\sin\alpha}{\sin\Delta}, \quad b' = \frac{1}{b}\frac{\sin\beta}{\sin\Delta}, \quad c' = \frac{1}{c}\frac{\sin\gamma}{\sin\Delta}, \quad (5)$$

wobei

$$\sin^2\Delta = 1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma;$$

also $\alpha' = 180 - A$, $\beta' = 180 - B$, $\gamma' = 180 - C$; A, B, C die Winkel der Achsenebenen bc, ca, ab, z. B. $\cos A = -\dfrac{\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma}{\sin\beta\sin\gamma}$. [Vgl. Lit. [33, 34, 35]).]

*) Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens vgl. Lit. [49]).

Digitized by Google

a) Zur direkten Bestimmung der Identitätsperiode einer Gittergeraden wird diese (wie bei Polanyi) als Drehachse eingestellt und der Abstand der Schichtliniengeraden in der Abbildung vermessen. Aus dem kleinsten Abstand für jede Schichtlinie (Mittelwert) $z_0 = \lambda R_0 / 2 T_{uvw}$ folgt der Parameter

$$T_{uvw} = \lambda R_0 / 2 z_0 .$$

b) Die Bestimmung der Identitätsperioden mit Hilfe des reziproken Gitters durch Messung der Glanzwinkel α_{100}, α_{010}, α_{001} der Fundamentalflächen (100), (010), (001) des Raumgitters (Atomgitters). Die Ordnungszahl ist durch die Lage zu den Nebenspektren festgelegt. Es ergibt sich $\sqrt{K_{11}} = \sin \alpha_{100}$, $\sqrt{K_{22}} = \sin \alpha_{010}$, $\sqrt{K_{33}} = \sin \alpha_{001}$ und hieraus a, b, c.

c) die Bestimmung der Achsenwinkel des reziproken Gitters geschieht mit Hilfe der quadratischen Form. Durch Einsetzen der Werte von $\sqrt{K_{11}}$, $\sqrt{K_{22}}$, $\sqrt{K_{33}}$ bleiben im allgemeinsten Falle (triklin) nur noch 3 Unbekannte K_{12}, K_{23}, K_{31}, welche nach einer im Debye-Scherrer-Verfahren üblichen Methode aus den gemessenen Werten der quadratischen Form bestimmt werden. Daraus ergeben sich die Achsenwinkel nach (4).

d) Die Achsenwinkel α', β', γ' können auch mit Hilfe der Winkel der Schichtlinien 2. Art [vgl. Lit. [31])] zur Drehachse in der Abbildung der Schichtliniendiagramme bestimmt werden.

4. Konstruktion des reziproken Gitters und seine Umklappung. Aus den gemessenen Kantenlängen a', b', c' und Winkeln α', β', γ' des reziproken Gitters wird dasselbe konstruiert. Die Punkte des reziproken Gitters haben die Koordinaten $x = ha'$, $y = kb'$, $z = lc'$. Der Radiusvektor vom Nullpunkt nach dem Gitterpunkt (hkl) hat die Länge $\varrho' = R_0 \sin \alpha$, so daß die Glanzwinkel mit Hilfe eines passenden Maßstabes direkt abgelesen werden können. (Zur Konstruktion der absoluten Länge des Fahrstrahles im allgemeinsten Falle wird ein Verfahren angegeben[55].) Dann wird das reziproke Gitter um die in Rede stehende Drehachse in eine Ebene parallel zur Ebene des Kristallschliffes bzw. in eine andere durch die Drehachse gelegte Ebene zusammengeklappt (Indizesfeld) [vgl. Lit. [31])]. Hierbei bleiben die absoluten Längen der Radienvektoren ungeändert.

5. Vergleich des Interferenzmusters mit dem Indizesfeld. Das Abbild des Schichtliniendiagramms (Koordinaten: $\varrho' = R_0 \sin \alpha, \vartheta$) ist mit der Umklappung des reziproken Gitters (Indizesfeld) identisch. Die Projektionspunkte des gegebenen Interferenzmusters müssen somit mit den Punkten des Indizesfeldes zur Deckung kommen, wenn Glanzwinkel (α) und Höhe (ϑ) die gleichen sind.

6. Indizesbestimmung. Die Indizes der Spektren lassen sich, wenn beide Netze zur Deckung gelangt sind, aus dem Indizesfeld direkt ablesen. (Die Indizes lassen sich natürlich auch direkt aus der quadratischen Form Q bestimmen, wobei zu berücksichtigen ist, daß der auf die Schichtlinien bezügliche Index konstant ist.) [Vgl. [39]).]

7. Eindeutigkeit der Indizes. Die Indizes sind im allgemeinen eindeutig bestimmt. Fallen bei der Umklappung des reziproken Gitters in die Ebene (Indizesfeld) mehrere nichtidentische Punkte aufeinander oder so dicht nebeneinander, daß die Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen liegt, so ist die Entscheidung mit Hilfe der Ausbreitungskugel zu treffen. Durch Konstruktion ihrer Schnitte mit dem reziproken Gitter (Höhenlinien) kann entschieden werden, ob eine Netzebene im Reflexionsbereich liegt. Durch Pendeln um die Ruhelage lassen sich stets eindeutige Indizes aussondern. Eine völlig zwangsweise Bestimmung der Indizes geschieht durch experimentelle Messung von φ. (Drehwinkel [φ], d. i. der Winkel des durch Drehachse und Netzebenennormale gelegten Meridians mit dem Nullmeridian.) Über eine experimentelle Anordnung hat W. P. Davey[52]) kurz berichtet. Über eine neue Apparatur des Verfassers mit Relativdrehung zweier photographischen Platten gegeneinander wird in der ausführlichen Publikation[55]) berichtet werden. Auf anderen Prinzipien beruhende „Röntgengoniometer" sind von K. Weissenberg[47]) und von A. Müller[51]) beschrieben worden.

8. Bestimmung der Raumgruppe. Diese geschieht nach den Nigglischen Kriterien[34]). Durch das „Pendeln" werden bei geeigneter Wahl der Drehachsen die Flächen parallel einer Achse, welche für die Raumgruppenbestimmung besonders wichtig sind, ausgesiebt, so daß ein Zusammenfallen oder Verwechseln mit Flächen allgemeinster Lage, welche zufällig an der gleichen Stelle liegen, ausgeschlossen ist. Diese Spektren ordnen sich auf vertikalen bzw. schrägen Kurven (4. Ordnung) (Schichtlinien 2. Art) ein. (Vgl. Anhang, S. 276.)

Schichtlinien 1. und 2. Art.

Außer den Schichtlinien 1. Art*) (Kurven, aus welchen der auf die Drehachse bezügliche Index konstant ist) treten in den Drehkristallphotogrammen in bestimmten Fällen senkrecht oder schräg dazu ver-

*) Nach Polanyi und Weissenberg einfach als „Schichtlinien" bezeichnet. [Lit. [32]).]

Digitized by Google

laufende Kurven „Schichtlinien 2. Art" auf. Abb. 5 und 6 stellen Diagramme von Aluminiumnitrid nach H. Ott[46]) dar. Sie zeigen Schichtlinien 1. (horizontal) und 2. Art (vertikal), außerdem Debye-Scherrer-Kreise und die Kurven 4. Ordnung von S. 201, welche die gleichen sind wie in der Tabelle im Falle II, B a. In Abb. 5 treten die Schichtlinien 2. Art mehr hervor als die 1. Art, in Abb. 6 sind beide gleich vertreten. Ihre geometrische Erklärung ist mit Hilfe des reziproken Gitters nach Ewald leicht verständlich: Es falle

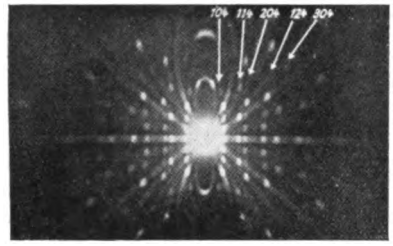


Abb. 5. Drehkristalldiagramm von Aluminiumnitrid um hexagonale Achse nach H. Ott. (Molybdän-K-Strahlung.) Schichtlinien 1. und 2. Art, Kurven 4. Ordnung gut sichtbar.

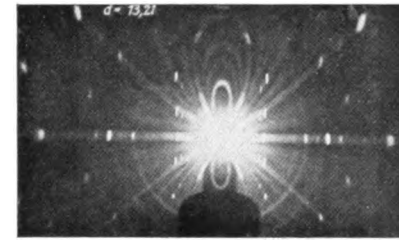


Abb. 6. Drehkristalldiagramm von Aluminiumnitrid um die hexagonale Achse nach H. Ott. (Kupfer-K-Strahlung.) Schichtlinien 2. und 1. Art, Kurven 4. Ordnung, Debye-Scherrer-Kreise gut sichtbar.

monochromatische Primärstrahlung senkrecht zur Drehachse auf den Kristall, so daß der Mittelpunkt M der Ausbreitungskugel in der horizontalen Äquatorebene des reziproken Gitters liegt. Während die Schichtlinien 1. Art den Ebenen des reziproken Gitters senkrecht zur Drehachse entsprechen, werden die Schichtlinien 2. Art durch die Rotation von Geraden des reziproken Gitters um die Drehachse erzeugt. Bei der Rotation entstehen je nach der Lage der Gittergeraden Zylinder, Kegel oder Rotationshyperboloide, die verschiedenen Fälle sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet.

Element des reziproken Gitters	Rotationsfläche	Schnittkurve mit Ausbreitungskugel	Zentralprojektion der Schnittkurve von M auf die photographische Platte	Schnittkurve mit Meridianebene	Indizesbedingungen
I. Netzebene senkrecht zur D. A.	Ebene	Kreis	Hyperbel Schichtlinie 1. Art	Gerad. senkr. z. D. A.	$hu + kv + lw =$ konst.
II. Gittergerade					
A. parallel zur D. A.	Zylinder	C_4	C_4 mit 2 Sym. Eb. (Schichtlinie 2. Art)	Gerad. parall. z. D. A.	s. u.
B. schräg zur D. A.					
a) schneid. D. A. in 0 bzw. außerh. 0	Kegel	C_4	C_4 durch 0 m. 2 Sym. Eb. bzw. C_4 mit 1 Sym. Eb.	Gerade durch 0 bzw. durch D. A.	s. u.
b) schneid. D. A. nicht	Rotationshyperboloid	C_4	C_4 mit 1 Sym. Eb.	Hyperbel	$h = ml + n$ $k = pl + q$

C_4 = Kurve 4. Ordnung, D. A. = Drehachse, Sym. Eb. = Symmetrieebene, 0 = Nullpunkt, (hkl) = Netzebenenindizes, $[uvw]$ = Indizes der Drehachse.

Die Schnittkurven mit der Ausbreitungskugel sind die geometrischen Örter, deren Verbindungslinien mit M (Ausbreitungszentrum) mögliche Interferenzstrahlen darstellen. Ihre Durchstichpunkte mit der photographischen Platte senkrecht zum Primärstrahl liegen auf Kurven 4. Ordnung (C_4). In Wirklichkeit sind die Gittergeraden nicht kontinuierlich belegt, sondern Punktreihen, so daß nur diejenigen Interferenzrichtungen physikalisch realisierbar sind, die nach Schnittpunkten der Punktreihen mit der Ausbreitungskugel hinweisen*). Die vorher kontinuierlichen C_4 teilen sich in scharfe Spektren auf. Wieweit die eine oder andere

*) M. a. W., daß von allen Stellen der Schnittkurven mit der Ausbreitungskugel nur diejenigen physikalische Bedeutung haben, die gleichzeitig auf den Schichtebenen des reziproken Gitters parallel zum Äquator liegen. Das Interferenzmuster des Drehkristallphotogramms besteht dann aus den Schnittpunkten der C_4 (Schichtlinien 2. Art) mit den Hyperbeln (Schichtlinien 1. Art) und läßt sich oberflächlich mit einem Kreuzgitterspektrum vergleichen.

Digitized by Google

Art der Schichtlinien im Photogramm besonders hervortritt, hängt von den geometrischen Umständen ab (Näheres siehe die ausführliche Arbeit.) Im Indizesfeld (Umklappung des reziproken Gitters in eine beliebige Meridianebene durch die Drehachse) werden die Schichtlinien 1. Art zu Geraden senkrecht zur Drehachse, die Schichtlinien 2. Art zu Geraden oder Hyperbeln senkrecht oder schräg zu den erstgenannten. (Vgl. Tabelle.) Die Gesamtheit einer parallelen Schar von Gittergeraden im reziproken Gitter bildet eine Schar von Schichtlinien 2. Art. Bei paralleler Lage zur Drehachse sind die Schichtlinien 2. Art im Indizesfeld Gerade, deren Abstände vom Nullpunkt gleich den Sinus der Glanzwinkel der Netzebenen in der Zone der Drehachse sind. (Vgl. S. 205.)

Bei nichtparalleler Lage zur Drehachse entsteht eine Hyperbelschar, deren Mittelpunkte auf der Drehachse liegen und deren Asymptoten konstante Winkel mit der Drehachse bilden. Der Winkel der Tangente im Schnittpunkt einer Hyperbel mit der Äquatorebene nähert sich dem wahren Asymptotenwinkel um so mehr, je weniger die Erzeugende aus dem Meridian herausneigt, was bei der praktischen Analyse der Drehspektrogramme von Wichtigkeit ist. Ebenso ist von Bedeutung, daß bei geringem Hin- und Herpendeln des Kristalls um die Drehachse von dem System der Schichtlinien 2. Art nur diejenigen auftreten, die in günstiger Orientierung zur Ausbreitungskugel liegen, d. h. auf oder in der Nähe der durch die Drehachse gelegten Tangentialebene dre Ausbreitungskugel. [Vgl. Lit. [31]).]

Ist die Richtung der Erzeugenden durch die Koordinaten eines Punktes $P_0(h_0 k_0 l_0)$ der durch den Nullpunkt gehenden Parallelen und den Einstichpunkt $P_1(h_1 k_1 l_1)$ in die Äquatorebene gegeben, so gilt als allgemeine Indizesbedingung für die Schichtlinien 2. Art: $h = ml + n$, $k = pl + q$, wobei $m = h_0/l_0$, $p = k_0/l_0$, $n = h_1 l_0 - h_0 l_1/l_0$, $q = k_1 l_0 - k_0 l_1/l_0$ ist. Im Gegensatz zu den Schichtlinien 1. Art bestehen somit zwei Indizesbedingungen. Durch Veränderungen der Parameter m, n, p, q erhält man sämtliche möglichen Schichtliniensysteme 2. Art. (Näheres siehe die ausführliche Veröffentlichung.)

V. Graphische Methoden bei dem Debye-Scherrer-Verfahren.

Graphische Methoden werden hier verwendet: 1. bei der Anbringung der Korrekturen am gemessenen Glanzwinkel infolge Stäbchendicke, Divergenz und Exzentrizität von Film und Präparat. [Vgl. Lit. [37]) und [20]) bis [23]).] 2. bei der Bestimmung der quadratischen Form und der Indizes. Für das kubische System sind zuerst Nomogramme von Pauli[20]), Schiebold[16]) und Gross[21]) angegeben worden, für die optisch einachsigen Kristallsysteme (hexagonal, tetragonal, trigonal, rhomboedrisch) von Hull und Davey[22]). Abb. 7 zeigt für das kubische System ein Nomogramm, das sich durch leichte Trennung der Gittertypen, sofortige Indizesablesung und Bestimmung der Gitterkonstanten auszeichnet*).

Trägt man dann die $\log \sin \alpha$ der gemessenen Glanzwinkel im selben Maßstab (linke Teilung) auf einen Papierstreifen auf, so müssen bei kubischer Struktur alle Linien des Films mit den Linien auf einer der vier Skalen zusammenfallen [innerhalb der Fehlergrenzen**)]. Der Nullpunkt der Skala auf dem Papierstreifen gibt auf der oberen Skala sofort den $\log a$ oder auf der Hilfsskala den a-Wert selbst an. Das Nomogramm ist für Cu-K-Strahlung konstruiert. Auch für die übrigen obengenannten Kristallsysteme hat der Verfasser Nomogramme in etwas abweichender Form gezeichnet, die sich von den Hullschen insbesondere durch die Verwendbarkeit in möglichst weiten Variabelnbezirken unterscheiden. Ihre Wiedergabe soll in der ausführlichen Arbeit erfolgen.

Bei der weiteren Strukturuntersuchung bedient man sich zweckmäßig des reziproken Gitters unter Berücksichtigung des in IV Gesagten.

---

*) Aus der Braggschen Formel $\sin \alpha = \lambda/2 : d$, $d = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, also $\sin \alpha = \lambda/2\, a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ folgt $\log \sin \alpha = \log \lambda/2 - \log a + \log \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Es wurde $\log \lambda/2 + \log \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ für alle Indizes für die $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} < 50$ auf einer Achse abgetragen und die Indizes angeschrieben, sowohl für $\lambda_{K\alpha}$ wie $\lambda_{K\beta}$.

**) Ein Fehler von 10′ des Glanzwinkels α entspricht einem Ablesungsfehler der Teilung von 1,3 mm bei 10°, 0,5 mm bei 25°, 0,2 mm bei 50°, was bei dem Aufeinanderlegen zu beachten ist.

Digitized by Google

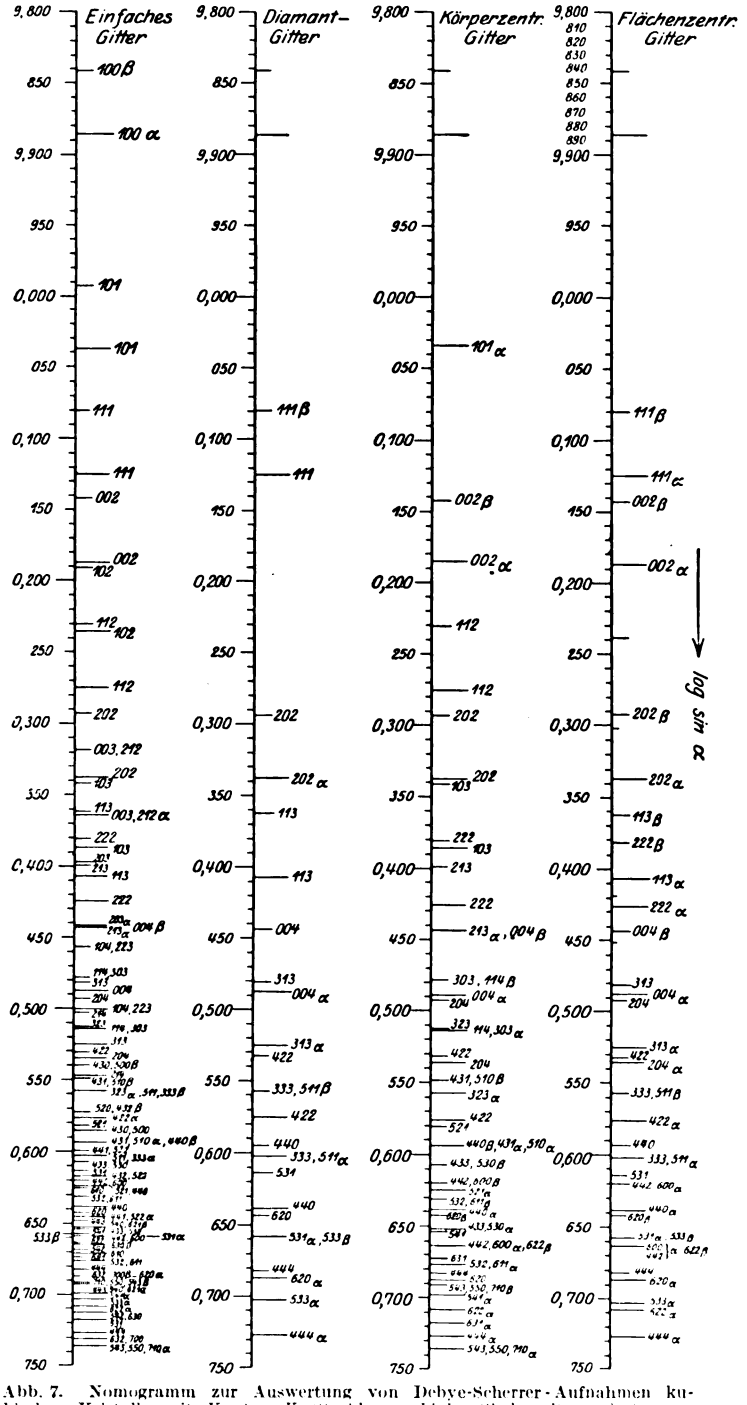


Abb. 7. Nomogramm zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen kubischer Kristalle mit Kupfer-K-Strahlung. Linke Skalenseite aufgetragene Werte von log sin α, rechte Skalenseite log $\lambda/2\,|h^2+k^2+l^2}$ mit Indizes bezüglich α- und β-Strahlung.

VI. Graphische Verfahren bei der Bestimmung von Kristallanordnungen.

a) Einkristalle. Handelt es sich darum, die Orientierung von Einkristallen in bezug auf eine ausgezeichnete Richtung oder Fläche festzulegen (z. B. bei Rekristallisationserscheinungen), so dient bei gewisser Größe der Kristalle (etwa $^1/_{10}$ mm) hierzu die Lauemethode[53]) oder die Drehkristallmethode, wobei das „Röntgengoniometer" von K. Weissenberg[47]) sehr brauchbar erscheint. Bei Anwendung des Laueverfahrens geschieht die graphische Auswertung nach den Erörterungen im 3. Kapitel. Besonders einfach sind die Verhältnisse beim kubischen Kristallsystem, wie es die meisten Metalle und Legierungen aufweisen. Dann läßt sich die Zonenverteilung in den wichtigsten Ebenen für die verschiedenen Gittertypen von vornherein zeichnen und der Vergleich mit der aus dem Photogramm ermittelten Verteilung an Hand diesbezüglicher Schablonen sofort ausführen, wobei sich auch der Gittertyp durch das Auftreten charakteristischer Zonen und Ebenen kennzeichnet *).

Auch mit der Drehmethode kann die Orientierung von Einzelkristallen festgestellt werden, indem man durch Messung des Glanzwinkels einer genügenden Zahl kristallographischer Flächen die quadratische Form berechnet und die Indizes bestimmt (beim kubischen System genügt schon eine

*) Ausführliche Wiedergabe mit Beispielen s. G. Sachs u. E. Schiebold[53]).

Digitized by Google

einzige Messung) [Lit. [38])], oder indem man um eine kristallographische Richtung dreht und das Schichtliniendiagramm auswertet. [Vgl. Lit. [39]).]

b) Polykristalline Stoffe (kristalline Aggregate). Die Orientierung der Kristalle in kristallinen Aggregaten ist bei genügend hohem Dispersitätsgrad mit Hilfe der Debye-Scherrer-Methode feststellbar. Allgemein ist diese Aufgabe von K. Weissenberg[50]) behandelt worden. Bei vollständig regelloser Verteilung (isotrope bzw. pseudoisotrope Anordnung) der Kriställchen entstehen gleichmäßig dicht belegte Debye-Scherrer-Kreise. Jede anisotrope Anordnung der Kriställchen ist bei geeigneter Durchstrahlungsrichtung von einer Diskontinuität der Debye-Scherrer-Kreise begleitet. So liefern axiale Anordnungen (einachsige Anisotropie) die bekannten Faserdiagramme. Bei Auswertung solcher Diagramme wird nach dem Vorgange von Polanyi und Weissenberg[40]) mit Vorteil die Polkugel benutzt, die in der Verteilung der Punkte auf ihrer Oberfläche ein anschauliches Bild der Lage der Netzebenen gibt. Noch besser ist die stereographische Projektion, in der Weise, wie in der Kristallographie die Messungen von Lichtfiguren am zweikreisigen Goniometer verwertet werden, um über die Gestalt von Lösungskörpern und dergleichen Aufschluß zu bekommen. Diese Auswertungsmethode ist von F. Wever erstmalig in der Röntgenographie verwendet worden[41]). Änderung der ursprünglichen Verteilung z. B. durch mechanische Beanspruchung eines Stoffes ist auf diese Weise im Debye-Scherrer-Diagramm sichtbar und deutbar. Ist der Dispersitätsgrad des Stoffes nicht fein genug, um auch in ungestörtem Zustand eine gleichmäßig kontinuierliche Schwärzungsverteilung der Debye-Scherrer-Kreise zu ergeben, so wendet man die Lauemethode an. Die Diagramme sind dann als Überlagerungen von Lauediagrammen zu deuten, die von jedem einzelnen getroffenen Korn erzeugt sind. Vermittels der gnomonischen Projektion werden die „Einzeldiagramme" getrennt und die Orientierung der Körner nach VI a bestimmt. Es ist dann nicht nur die Gesamtdeformation des Kristallkonglomerats als Summe der Deformationen der Einzelkörner bestimmbar, sondern da sich die Laueflexe bei der Verlagerung in gesetzmäßiger Weise ändern und in ähnlicher Weise wie beim Einzelkristall vermessen werden können, auch die Verformung und Umorientierung jedes Einzelkristalls über die Aussagen der Debye-Scherrer-Methode hinaus.

c) Feststellung von kristallographischen Richtungen (Gleitflächen, Gleitrichtungen, Zwillingsebenen usw.) in Einzelkristallen. Verfahren mit Hilfe der Drehkristallmethode sind zuerst von Polanyi, Weissenberg und Mark sowie von Schiebold angegeben und benutzt worden[42]), z. B. um die Lage der Gleitflächen in einem deformierten Einkristalldraht festzustellen. Die Lösung der Aufgabe wird mit Hilfe der Röntgengoniometer[47]) [51]) [55]) sehr erleichtert. Auch die Lauemethode kann benutzt werden [Uspenski und Konobejewski sowie A. Ono[43]), A. Joffé[44]), R. Gross[48]), E. Schiebold[53]) [54])]. In der ausführlichen Publikation wird das Verfahren näher erörtert werden*). — Die Gleitrichtungen sowie die „Biegungsachsen" in Einkristallen lassen sich ebenfalls mit Hilfe der Drehkristallmethode feststellen. Auch die Lauemethode läßt sich verwenden.

In polykristallinem Material werden die Gleitebenen und Gleitrichtungen mit Hilfe der Debye-Scherrer-Methode durch Auswertung des „Schichtliniendiagramms" festgestellt, in das die Debye-Scherrer-Ringe übergehen[15]). Umständlicher ist die Auswertung nach der Lauemethode (vgl. oben), da im Endeffekt noch Streifen an Stelle der Punkte des Schichtliniendiagramms auftreten. Aus der Richtung dieser Streifen läßt sich aber die Richtung der Biegungsachse und die Gleitrichtung feststellen.

Die eingehende Erläuterung der Methoden an Hand von Beispielen wird in einer ausführlichen Publikation erfolgen[55]).

*) Anm. beim Neudruck: Ist inzwischen geschehen. Vgl. Lit. [53]). D. Verf.

Digitized by Google

Literatur.

[1]) Laue, M. v.: Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Klasse, 1912, S. 363—373.
[2]) Ewald, P. P.: Phys. Z. Bd. 14, S. 465. 1913.
[3]) Keller, E.: Ann. Physik Bd. 46, S. 157. 1915.
[4]) Bragg, W. H. u. W. L.: Cambr. Soc. Nov. 1912; X-Rays and Crystal structure, London 1915; Proc of the roy. soc. of London, Ser. A, Bd. 88, S. 428. 1913.
[5]) Wulff, G.: Z. Krist. Bd. 52, S. 65—67. 1913; Phys. Z. Bd. 14, S. 217. 1913.
[6]) Terada, T.: Proc. of the Tokyo math.-phys. soc. Bd. 7, S. 60—70. 1923.
[7]) Schiebold, E.: Naturwissensch. Bd. 10, S. 399—411. 1922.
[8]) Haga u. Jaeger, F. M.: Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1915, S. 460—473, 559.
[9]) Rinne, F.: Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., Bd. 67. 1915; Bd. 68. 1916.
[10]) Schiebold, E.: Abh. d. sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., Bd. 36. 1919.
[11]) Wyckoff, R. W. G.: Americ. journ. of sc. (4), Bd. 50, S. 317—360. 1920.
[12]) Aminoff, G.: Geol. Fören i. Stockholm förhandl., Mai 1919.
[13]) Glocker, R.: Interferenz der Röntgenstrahlen und Kristallstruktur, S. 955. Stuttgart 1914.
[14]) Hadding: Z. d. Univ. Lund. 1918.
[15]) Gross, R.: Marx' Handbuch der Radiologie Bd. 5, S. 511. 1919.
[16]) Schiebold, E.: in F. Rinne: Krist. Formenlehre, 4. u. 5. Aufl. 1922.
[17]) Polanyi, M. u. K. Weissenberg: Phys. Z. Bd. 9, S. 123. 1922.
[18]) Seemann, H.: Ann. Physik Bd. 51, S. 391. 1916; Bd. 59, S. 455. 1919.
[19]) Bohlin, H.: Ann. Physik Bd. 61, S. 430. 1920.
[20]) Pauli, O.: Z. Krist. Bd. 56. 1922.
[21]) Gross, R.: Z. Min. Bd. 7, S. 65—111. 1922.
[22]) Hull, A. W. u. W. P. Davey: Phys. Rev. (2) Bd. 17, Nr. 5, S. 549—570. 1921.
[23]) Hadding, A.: Zentralbl. Min. 1921, S. 631—636.
[24]) Küstner, H.: Phys. Z. Bd. 22, Nr. 13, S. 257—262. 1921.
[25]) Ewald, P. P.: Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 264. Berlin 1923.
[26]) Siehe Boeke, E.: Die Anwendung der stereograph. Projektion bei krist. Unters. Berlin: Borntraeger 1911.
[27]) Siehe Boeke, E.: Die gnomonische Proj. in ihrer Anw. auf krist. Aufgaben. Berlin: Borntraeger 1913.
[28]) Vgl. hierzu Schiebold, E., in Rinne, F., Lit. [16]).
[29]) Rinne, F.: Z. Krist. Bd. 59, S. 230, Abb. 6, S. 246. 1924.
[30]) Gross, R.: Zentralbl. Min. usw. 1920, S. 52.
[31]) Schiebold, E.: Lit. [16]), S. 237—242; Z. Phys. Bd. 9, S 180. 1922; Z. Krist. Bd. 57, S. 579. 1923.
[32]) Polanyi, M.: Naturwissensch. Bd. 9, S. 337. 1921; Z. Phys. Bd. 7, S. 149. 1921.
[33]) Debye, P. u. Scherrer, P.: Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1916.
[34]) Johnsen, A. u. Toeplitz, O.: Phys. Z. Bd. 18, S. 297. 1917.
[35]) Runge, C.: Phys. Z. 1917, S. 297.
[36]) Niggli, P.: Geometrische Kristallographie d. Diskontinuums. Leipzig 1919.
[37]) Bijl, H. u. Kolkmeijer: Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam Bd. 21, S. 494, 501. 1919.
[38]) Mark, H. u. Weissenberg, K.: Z. Phys. Bd. 16, S. 1—23. 1923.
[39]) Polanyi, M. u. Weissenberg, K.: Z. Phys. Bd. 9, S. 123. 1922; Bd. 12, S. 58, 78, 111. 1923.
[40]) Vgl. Lit. [17]), S. 32, 39.
[41]) Wever, F.: Mitt. Eisenforsch. Düsseldorf 1924.
[42]) Vgl. Lit. [16, 38, 39]).
[43]) Uspenski u. Konobejewski: Vortrag Phys. Ges. Moskau, 1920; Z. Phys. Bd. 16, S. 215. 1923. — Akimasa Ono: Mem. of the Coll. of Engineer. Kynshu Imp. Univ. Bd. 2, Nr. 5, S. 241. 1922.
[44]) Joffé, A., Kirpitschewa †, M. W. und Lewitzky, M. A.: Z. Phys. Bd. 22, S. 286. 1924; Phil. Mag. Bd. 61, S. 43, 204—206. 1922, M. 253.
[45]) Ettisch, M., Polanyi, M. u. Weissenberg, K.: Z. Phys. Bd. 7, S. 181. 1921; ferner Lit. [38, 39]).
[46]) Ott, H.: Z. Phys. Bd. 22, S. 201. 1924.
[47]) Weissenberg, K.: Z. Phys. Bd. 23, S. 229. 1924.
[48]) Gross, R.: Vortrag Dt. Ges. Metallkunde 1924; Z. Metallkunde Bd. 16, S. 344. 1924.
[49]) Polanyi, M., Schiebold, E. u. Weissenberg, K.: Z. Phys. Bd. 23, S. 337. 1924.

Digitized by Google

[50]) Weissenberg, K.: Ann. Physik Bd. 69, S. 409. 1922.
[51]) Müller, A.: Proc. Roy. Soc. 105 A., S. 500—506. 1924.
[52]) Davey, W. P.: Phys. Rev. (2) Bd. 23, Nr. 6, S. 764. 1924.
[53]) Schiebold, E. u. Sachs, G.: Zeitschr. f. Krist., Bd. 63, S. 34, 1926.
[54]) Schiebold, E.: Zeitschr. f. Metallk. 16. Jg. 1924.
[55]) Schiebold, E.: Preisschrift der Fürstl. Jablonowski'schen Gesellschaft in Leipzig. 1925. (Im Druck.)

Über die Gitterlagen in deformierten Metallkristallen und Kristallhaufwerken.

Von **G. Sachs** und **E. Schiebold**[1]).

Plastische Deformation führt bei Kristallen zu Orientierungsänderungen und bei Kristallhaufwerken zu einer Gleichrichtung der Gitterbereiche in kristallographisch ausgezeichnete Lagen, zu einer „Deformationstextur"[2]). Untersucht sind bisher die durch Ziehen durch eine Düse („Ziehtextur") und die durch Walzen („Walztextur") bewirkte Anordnung[3]). Im folgenden sei über die Ergebnisse einiger Versuche berichtet, bei denen an Kristallen und Kristallhaufwerken von Aluminium die bisher beobachteten Deformationstexturen nachgeprüft und einige neue festgestellt sind.

Abb. 1 zeigt die Debye-Scherrer-Aufnahme[4]) eines ausgeglühten Aluminiumbleches mit statistisch ungeordnetem Korn. Die einheitlich reflektierenden Bereiche (Körner) des Kristallhaufwerkes sind so groß, daß die Reflexionskreise der verschiedenen Flächen in Pünktchen aufgeteilt sind. Die Bedeutung der einzelnen Kreise ist in Abb. 1 durch Beschriftung [Strahlung K_α und K_β von Molybdän, Flächenkomplex in ( )] gekennzeichnet. Bei sehr feinem Korn sind die Kreise stetig geschwärzt. Ein gleiches Bild gibt eine Lagenmannigfaltigkeit, bei der die Gitterbereiche um den Röntgenstrahl rotationssymmetrisch angeordnet sind. In anderen Durchleuchtungsrichtungen zeigen auch solche „Fasertexturen" wie alle Deformationstexturen entsprechend Abb. 2—11 eine ungleiche Schwärzung der Debye-Scherrer-Kreise. Die den Röntgenaufnahmen beigegebenen Skizzen veranschaulichen die Lage des Röntgenstrahls (R.-Str.) zum Präparat. Aus der Lage der Intensitätsmaxima und Intensitätsminima läßt sich dann an Hand einer oder einiger weniger Aufnahmen die Anordnung bestimmen[5]). Die Beschreibung erfolgt in der Weise, daß Kristallagen angegeben werden, um die die Gitterteilchen meist mit erheblicher Streuung angeordnet sind.

An Fasertexturen des Aluminiums wurde die Ziehtextur gezogener Drähte bestätigt, bei der die Gitterteilchen mit [111] parallel zur Ziehrichtung liegen[6]). Kristalle und Kristall-

[1]) Original: Naturwissensch. Bd. 13, S. 964—968. 1925.

[2]) Vgl. M. Polanyi: Naturwissensch. Bd. 9, S. 337—340. 1921 u. Bd. 10, S. 411—416. 1922. Wir verstehen unter Textur die Anordnung und Verteilung der Gefügeelemente im Gegensatz zu Struktur, die die Gestalt, die Abgrenzung und den Feinbau der Kristalle umfaßt.

[3]) Vollständige Literatur bei R. Glocker: Z. Physik Bd. 31, S. 386—410. 1925. Nach Abschluß der Untersuchung ist uns die Arbeit von A. Ono (Mem. Coll. Eng. Kyushu Imp. Univ. Bd. 3, S. 195—224. 1925) bekannt geworden, in der über die Deformationstextur nach Zug-, Druck- und Torsionsversuchen an Aluminium und Kupfer berichtet wird.

[4]) Die Aufnahmen wurden mit einer Lilienfeld-Röhre mit Molybdän-Antikathode bei etwa 73 000 Volt eff. und 8 mA, Belichtungsdauer etwa 1 Stunde, hergestellt.

[5]) Literatur bei R. Glocker (a. a. O.).

[6]) M. Ettisch, M. Polanyi u. K. Weißenberg (Z. Physik Bd. 7, S. 181—184. 1921; Z. phys. Chemie Bd. 99, S. 332—337. 1921) fanden eine zweite, weniger stark vertretene Lage mit [100] parallel der Faserachse, die hier nicht in merklichem Betrage auftritt.

Digitized by Google

haufwerke verhalten sich hierbei, wie Abb. 2 und 3 zeigen, ganz gleichartig. Auch die Zugtextur im Fließkegel eines Zerreißstabes ist nach Abb. 4 die gleiche wie die Ziehtextur, jedoch

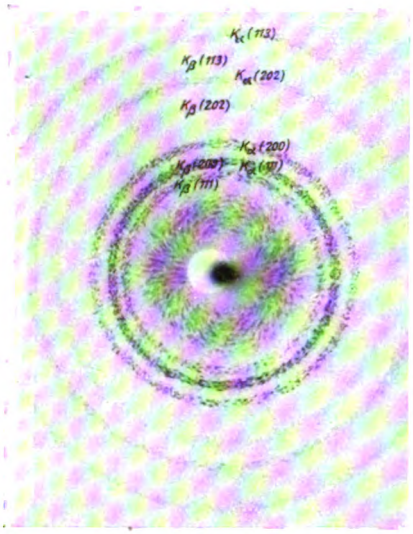
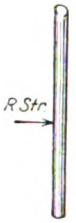


Abb. 1. Debye-Scherrer-Aufnahme eines geglühten Aluminiumbleches mit statistisch ungeordnetem Korn. (Den einzelnen Debye-Scherrer-Kreisen ist die Strahlung [K_α bzw. K_β von Mo] und der Flächenkomplex, dem sie zugehören, beigeschrieben. Die Flecken im Zentrum des Bildes rühren von kontinuierlicher Strahlung her [Laue-Bild], die der Molybdänstrahlung beigemengt ist. Die eigenartige Gestalt und Anordnung der Flecken beruht auf der Divergenz der Röntgenstrahlung.)



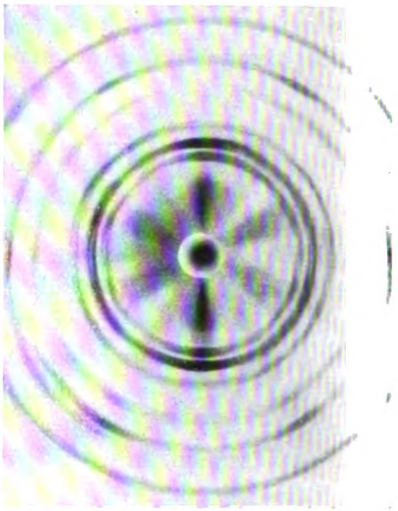
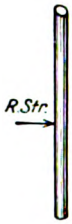


Abb. 2. Debye-Scherrer-Aufnahme eines durch eine Düse gezogenen Aluminiumdrahtes (gezogen von 4,75 mm Durchmesser auf 0,95 mm = 96,0% Querschnittabnahme).



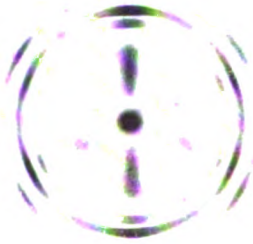


Abb. 3. Debye-Scherrer-Aufnahme eines durch eine Düse gezogenen Aluminiumkristalls in Drahtform (gezogen von 4,87 mm Durchmesser auf 0,93 mm = 96,4% Querschnittabnahme).

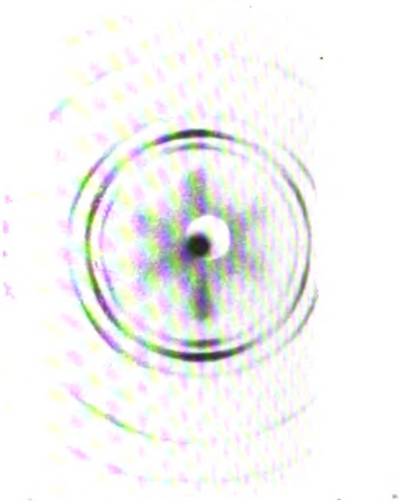
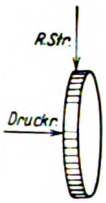


Abb. 4. Debye-Scherrer-Aufnahme des Fließkegels eines zerrissenen Aluminiumdrahtes.

weniger scharf ausgeprägt. Bei der durch Stauchen bewirkten **Drucktextur** liegen die Gitterteilchen nach Abb. 5 mit [110] parallel zur Druckrichtung. Durch Verdrillen bis zum Bruch entsteht eine, wie Abb. 6 zeigt, nicht sehr gut ausgebildete **Torsionstextur**, bei der die

Digitized by Google

Gitterteilchen größtenteils mit [111] und zum geringeren Teil auch mit [100] parallel zur Längsachse liegen. Jedoch ist hierbei nicht klar, wieweit die beim Verdrillen von Drähten stets eintretende Längung eine Rolle spielt.



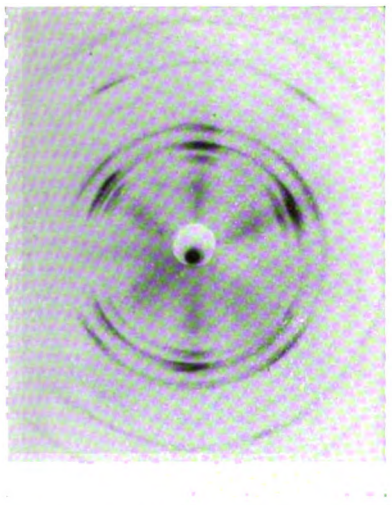


Abb. 5. Debye-Scherrer-Aufnahme einer gedrückten Aluminiumprobe (gestaucht von 40 mm Höhe auf 7,57 mm = 81% Querschnittsabnahme).

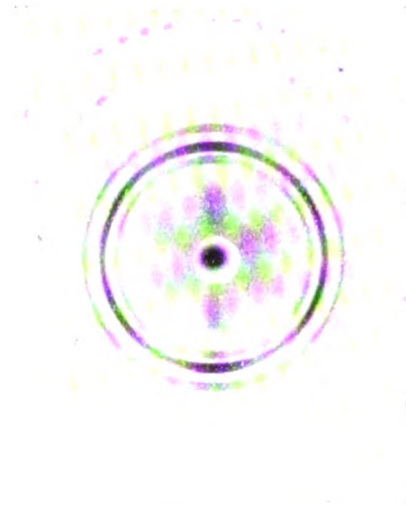


Abb. 6. Debye-Scherrer-Aufnahme eines bis zum Bruch tordierten Aluminiumdrahtes. (Anfangsabmessungen: Durchmesser 1,10 mm, Länge 50 mm. Tordiert 75 Umdrehungen.)

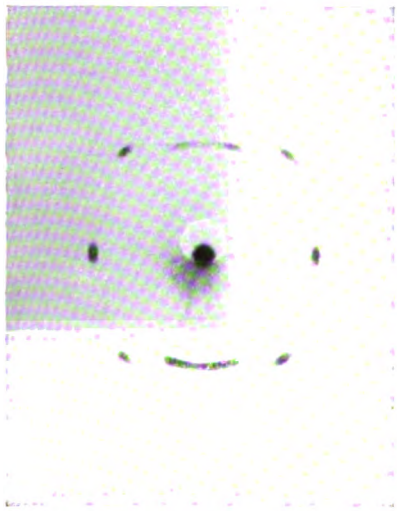
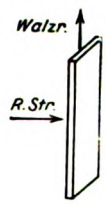


Abb. 7. Debye-Scherrer-Aufnahme eines gewalzten Aluminiumbleches (gewalzt von 20,5 mm Stärke auf 0,11 mm = 99,5% Höhenabnahme).



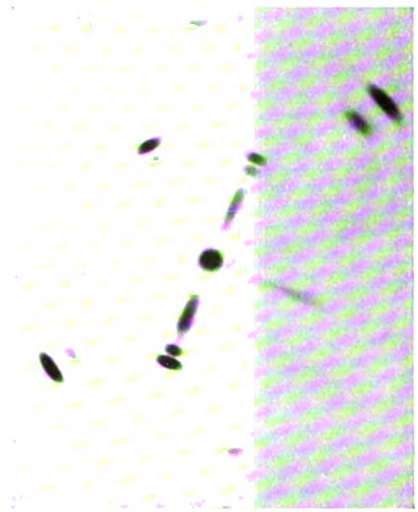


Abb. 8. Debye-Scherrer-Aufnahme eines gewalzten Aluminiumkristalles in Blechform (gewalzt von 1,0 mm Stärke auf 0,04 mm = 96% Höhenabnahme).

Die Walztextur von Aluminiumhaufwerken ist eine Zwillingslage[1]), bei der, wie aus Abb. 7 hervorgeht, [112] mit einer Abweichung von einigen Graden in der Walzrichtung und [110]

[1]) H. Mark u. K. Weißenberg: Z. Physik Bd. 14, S. 328—341. 1923; Bd. 16, S. 314—318. 1923. — R. Glocker: Z. Physik Bd. 31, S. 386—410. 1925.

Digitized by Google

senkrecht zur Walzebene liegt. Kristalle stellen sich, wie Abb. 8 zeigt, beim Walzen in die Nähe einer der beiden Zwillingslagen der Walztextur des Haufwerkes ein.

Hochsymmetrische Deformationstexturen lassen sich durch Superposition von Deformationen kleinen Betrages in verschiedenen Richtungen erzielen. So führt das wechsel-

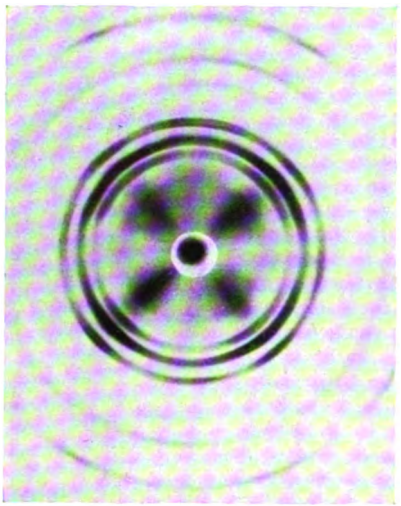


Abb. 9. Durchleuchtung in Richtung einer Würfelkante des Probewürfels (vierzählige Achse).

Abb. 10. Durchleuchtung in Richtung einer Würfeldiagonale des Probewürfels (dreizählige Achse).

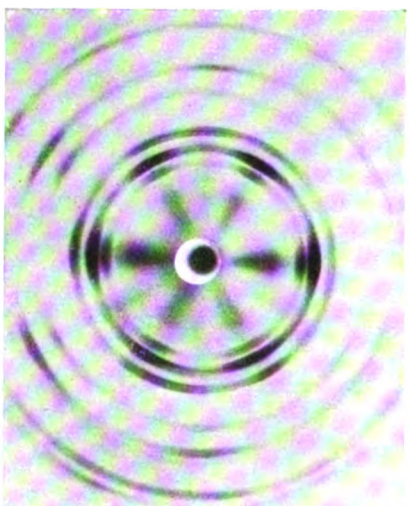
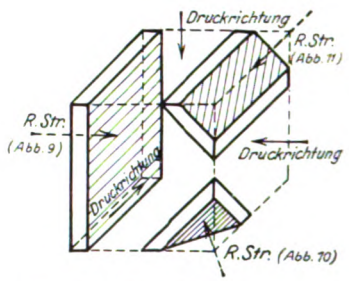


Abb. 11. Durchleuchtung in Richtung einer Würfelflächendiagonale des Probewürfels (zweizählige Achse).



Lage der Durchleuchtungsrichtungen (R.-Str.) zum wechselseitig gestauchten Aluminiumwürfel.

Abb. 9—11. Debye-Scherrer-Aufnahmen eines wechselseitig gestauchten Aluminiumwürfels (Kantenlänge 6,5 mm, 70 × gestaucht um insgesamt 235%).

seitige Stauchen von Aluminiumwürfeln senkrecht zu den drei Würfelflächen zu einer dreifachen Anordnung, bei der die Lage der Gitterteilchen aus der Stellung des Probewürfels durch Drehung um 45° in je einer der drei Würfelflächen hervorgeht. Diese Anordnung besitzt, wie aus den Aufnahmen Abb. 9—11 in Richtung einer Würfelkante, einer Würfelflächendiagonale und einer Würfeldiagonale des Probewürfels hervorgeht, die Symmetrie des Würfels.

Digitized by Google

Ein Kristallstäbchen verändert beim Zugversuch seine Orientierung in der Weise, daß sich eine [112]-Richtung seiner Gitterelemente in die Richtung der Längsachse, also die Richtung der größten Längung einstellt[1]). Der Mechanismus dieser Einstellung ist bei größeren Verformungen abwechselndes Gleiten auf zwei Oktaeder (111)-Flächen in [110]-Richtungen, deren Symmetrale die [112]-Richtung ist. Im Kristallhaufwerk stellen sich hingegen die Kristalle mit einer [111]-Richtung in die Richtung größter Längung ein. Da [111] die Symmetrale von drei (111)-Flächen bzw. drei [110]-Richtungen ist, muß die gegenseitige Behinderung der Kristalle im Kristallhaufwerk auch Gleitung auf einer dritten (111)-Fläche bewirken[2]). In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht unsere Beobachtung, daß auch der durch eine Düse gezogene, also in seiner freien Beweglichkeit gehinderte Kristall sich ebenso wie die Kristalle des Kristallhaufwerks mit [111] in die Richtung größter Längung einstellt.

Die Druckstruktur läßt sich mit der Zug- und Ziehstruktur dadurch verknüpfen, daß auch beim Druck in die Richtungen größter Längung der Gitterteilchen, d. h. in die Druckebene, [111]- und [112]-Richtungen zu liegen kommen, da [110] auf [$1\bar{1}1$] und [$1\bar{1}2$] senkrecht steht. Umgekehrt läßt sich auch sagen, daß die Richtung der stärksten Stauchung, also der stärksten Verringerung der Abmessungen, in allen Fällen [110]-Richtungen sein können.

Auch bei der Walzstruktur ist die Richtung größter Stauchung der Gitterelemente eine [110]-Richtung. Die Richtung größter Längung, also die Walzrichtung, liegt hier nahe an einer [112]-Richtung der Teilchen mit einer Abweichung von einigen Graden zu [111].

Die durch wechselseitigen Druck bewirkte Anordnung der Gitterteilchen läßt sich schließlich als Überlagerung von drei Druckstrukturen zu jeder der drei Druckrichtungen auffassen, von der sie die stärkst vertretenen Lagen darstellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei für die Unterstützung der Arbeit besonders gedankt.

---

[1]) G. J. Taylor u. C. F. Elam: Proc. of the Roy. Soc. Bd. 102 A, S. 643—667. 1923; Bd. 108 A, S. 28 bis 51. 1925.

[2]) M. Polanyi: Z. Physik Bd. 17, S. 42—53. 1923. — K. Weißenberg: Z. Krystallogr. Bd. 61, S. 58—74. 1925. — [111] und [112] weichen um 19° 28′ voneinander ab. Die scheinbare Willkür in der Endeinstellung erklärt sich folgendermaßen. Der ungestörte Kristall flacht sich beim Einstellen von [112] in die Richtung größter Längung senkrecht zu dieser Richtung ab. Ähnlich flachen sich auch beim Walzen alle Kristalle senkrecht zur Richtung größter Längung ab. Ist die Abflachung hingegen wie bei den Kristallen des zerrissenen Haufwerks oder bei dem durch eine Düse gezogenen Kristall und Kristallhaufwerk verhindert, so ist dies gleichwertig mit einem zusätzlichen Zug in der Abflachungsrichtung. Hierdurch wird aber die wirksame Schubspannung in den beiden bevorzugten Gleitebenen herabgesetzt, und es tritt eine dritte Gleitebene in Aktion. Oder in anderen Worten: Eine gleichmäßige Verjüngung des Querschnitts verlangt Gleitung auf mindestens 3 Ebenen.

Die Torsionsstruktur kann nun ebenfalls gedeutet werden. Die Richtung größter Längung eines Kristallelementes bei der Torsion eines runden Stabes liegt in deren Tangentialebene senkrecht zur Längsachse. Diese Richtung ist gleichzeitig die Richtung der größten Schubspannung (einfacher Schub). Dies bedeutet aber, daß abweichend von allen anderen angewendeten Verformungsvorgängen, eine einmal in Aktion getretene Gleitbewegung nicht mehr von einer anderen abgelöst wird. Es muß sich dann die Gleitrichtung [110] in die Richtung größter Längung einstellen. Die gefundene Anordnung ist damit in guter Übereinstimmung, da die der Längsachse parallele Richtung [$1\bar{1}1$] (und auch [001]) auf [110] senkrecht steht.

Digitized by Google

Der Aufbau der Kristalle.

Von **K. Weissenberg**[1]).

I. Mitteilung.

Die Systematik der Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum.

Einleitung.

Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle gründet sich vor allem auf die Hypothese, daß die Kristalle anisotrope, homogene Diskontinua sind. Hieraus leitet sie streng ein endliches Schema aller geometrisch möglichen Lagen der diskreten materiellen Partikel ab, aus welchen ja der Kristall gemäß der Hypothese besteht.

Dieses endliche Schema wurde erstmalig in erschöpfender Weise von A. Schoenflies abgeleitet und hat sich zur Darstellung und Beschreibung einer überaus großen Menge von Beobachtungen an Kristallen quantitativ bewährt.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die erschöpfende Systematik der homogenen anisotropen Diskontinua die Symmetriemöglichkeiten der Anisotropie der Kristalle wesentlich einschränkt, insbesondere z. B. fünfzählige Achsen streng ausschließt. Wir möchten an dieser Stelle nicht alle experimentellen Belege für diese Einschränkungen der Symmetriemöglichkeiten zusammenstellen, sondern nur diejenigen, welche sich auf die v. Laueschen Röntgeninterferenzen gründen, weil gerade sie eine besonders scharfe und quantitative Prüfung der geometrischen Strukturtheorie ermöglichen. Zu diesem Zweck entwickeln wir in großen Umrissen zunächst nochmals eine erschöpfende Systematik der anisotropen, homogenen Diskontinua, wesentlich im Anschluß an A. Schoenflies, und diskutieren dann mit ihrer Hilfe die Ergebnisse der röntgenographischen Strukturforschung. Die hier abgeleitete Systematik gründet sich, genau wie bei A. Schoenflies, ausschließlich auf die Decktransformationen der Diskontinua resp. auf ihre geometrische Deutung als Symmetrieelemente; neu hinzu kommt jedoch eine Systematik derjenigen Gruppen von Symmetrieelementen, welche im Diskontinuum einen Punkt in sich überführen können.

Dieser Zusatz ist nun nicht nur von geometrisch systematischer, sondern, wie in der zweiten Mitteilung näher ausgeführt, auch von physikalischer Bedeutung[2]).

In dieser Mitteilung wollen wir jedoch auf die physikalischen Konsequenzen noch nicht eingehen, sondern lediglich vom Standpunkt der Decktransformationen des Diskontinuums eine vollständige Systematik der Gruppen von Symmetrieelementen, welche einen Punkt in sich überführen können, ableiten und die Ergebnisse der röntgenographischen Strukturforschung diskutieren. Wir gehen dabei so vor, daß wir zuerst kurz die bereits von A. Schoenflies gegebene Systematik wiederholen[3]), dann die neue Systematik anschließen und zum Schluß das experimentelle Material besprechen. Es muß noch erwähnt werden, daß es zweckmäßiger erschien, diese Arbeiten, anstatt an die Originalarbeit von A. Schoenflies, an das Werk von

[1]) Original: Z. Kristallogr. Bd. 62, S. 13 ff. 1925.

[2]) P. Niggli hat als erster ähnliche Gedanken ausgesprochen und an einigen Fällen diskutiert; vgl. Z. anorgan. Chem. Bd. 110, S. 55 und „Kristallographie", 2. Aufl.

[3]) Diese Wiederholung läßt sich des Zusammenhangs wegen nicht gut vermeiden und wenngleich inhaltlich in diesem Teil nichts Neues hinzukommt, so ist doch der Gesichtspunkt der Darstellung ein anderer als bei A. Schoenflies.

Digitized by Google

P. Niggli: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig: Bornträger 1919, anzuschließen, weil dieses das ausführlichste Tabellenwerk für die Symmetrieverhältnisse im Diskontinuum enthält; das genannte Werk wird nachfolgend nur als P. Niggli, l. c., zitiert.

I. Die Systematik und Beschreibung der homogenen Diskontinua gemäß A. Schoenflies.

A. Das homogene Diskontinuum, seine Decktransformationen und Symmetrieelemente.

Jede Koordinatentransformation, welche ein homogenes Diskontinuum, nachfolgend kurz Diskontinuum genannt, in sich überführt, wird Decktransformation des Diskontinuums, kurz *D* genannt.

Die Kenntnis dieser Decktransformationen, welche ein Koordinatensystem in alle mit ihm im Diskontinuum gleichwertigen überführen, ist für die Theorie der Diskontinua und somit auch der Kristalle deshalb von grundlegender Bedeutung, da irgendein Gesetz, welches für das Diskontinuum gilt, auf alle gleichwertigen Koordinatensysteme transformiert, dieselbe Form annehmen muß. A. Schoenflies[1]) hat gezeigt, daß als Decktransformationen eines homogenen linearen Diskontinuums nur diejenigen zulässig sind, welche den nachfolgend aufgezählten Gittersymmetrieelementen entsprechen.

1. $n$zählige Dreh- und Schraubenachsen (für $n = 1, 2, 3, 4$ und 6).
2. Spiegelebene und Gleitspiegelebene.
3. $n$zählige Drehspiegelachsen und -ebenen (für $n = 2, 3, 4$ und 6).

Dabei ist zu bemerken[2]), daß die Gittersymmetrieelemente nur die geometrische Deutung der Decktransformationen sind; insbesondere ist:

a) die einzählige Drehachse C_1 die geometrische Deutung der Identitätstransformation;

b) die einzählige Schraubenachse die geometrische Deutung der Translation;

c) die zweizählige Drehspiegelachse und -ebene die geometrische Deutung des Symmetriezentrums.

Sucht man alle für Diskontinua zulässigen Kombinationen dieser Gittersymmetrieelemente auf, so erhält man die 230 Raumsysteme als vollständige Systematik der Diskontinua vom Standpunkt der Decktransformationen[3]).

Da die Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente die geometrische Deutung der Gesamtheit der Decktransformationen des Diskontinuums ist, so kommt ersteren dieselbe physikalische Bedeutung wie letzteren zu; aus Anschaulichkeitsgründen werden wir bei den Ableitungen im allgemeinen an Stelle der Decktransformationen des Diskontinuums, die Gittersymmetrieelemente benutzen; der Übergang von diesen zu den Decktransformationen kann ja stets leicht mit Hilfe eines beliebig gewählten Koordinatensystems vollzogen werden.

B. Beschreibung des homogenen Diskontinuums.

a) Das Koordinatensystem.

Zur Beschreibung eines Diskontinuums wollen wir zunächst ein Koordinatensystem wählen, in welchem sich die Verhältnisse möglichst einfach darstellen lassen.

---

[1]) Schoenflies, A.: Kristallsysteme und Kristallstrukturen. Leipzig: B. G. Teubner 1891; vgl. auch Neuauflage.

[2]) Vgl. hierzu P. Niggli: l. c., S. 25ff.

[3]) Die Translationen werden hier stets als einzählige Schraubenachsen angesehen und somit als Gittersymmetrieelemente betrachtet.

Digitized by Google

Ist ein bestimmtes Diskontinuum gegeben, so suchen wir zunächst die Gesamtheit seiner Decktransformationen oder, geometrisch ausgedrückt, die Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente auf. Für die letztere ergibt sich notwendigerweise eine der 230 Alternativen, welche den 230 möglichen Raumsystemen entsprechen.

Ist das Raumsystem ermittelt, so können alle Lagen von Punkten, Geraden, Ebenen sowie aller materiellen Partikeln relativ zu den Gittersymmetrieelementen gegeben werden. Als zweckmäßigstes Koordinatensystem erweist sich dabei offenbar dasjenige, bei welchem möglichst viele Gittersymmetrieelemente mit den Koordinatenachsen und Ebenen zusammenfallen.

Nach diesem Gesichtspunkt ist auch in P. Niggli, l. c., die Wahl der Koordinatensysteme getroffen worden, und wir wollen uns daher im Diskontinuum jeder Raumgruppe (R.G.) das Koordinatensystem so gewählt denken, wie es in P. Niggli, l. c., S. 144ff., vorgeschlagen ist.

b) Das Bravaisgitter.

(Die Translationsperioden und der Elementarkörper.)

Aus der im Diskontinuum geforderten anisotropen Homogenität folgt zunächst seine Raumgitterstruktur[1]): In jeder Raumrichtung gibt es eine bestimmte Translationsperiode t, welche das Diskontinuum mit sich selbst zur Deckung bringt. Die Translationsperioden in den verschiedenen Raumrichtungen sind nicht voneinander unabhängig, sondern lassen sich in einfacher Weise auf die drei kürzesten Translationsperioden zurückführen.

Bezeichnet man mit e, f und g die Vektoren der drei kürzesten Translationsperioden, so sind alle im Diskontinuum zulässigen Translationen nach Größe und Richtung durch die Vektorgleichung

$$t = Ue + Vf + Wg \tag{1}$$

gegeben, wobei U, V, W ganze Zahlen sind.

Das aus einem beliebigen Anfangspunkt mit Hilfe der Translationsperioden entstehende Punktgitter heißt Bravaisgitter. Das aus den Translationsperioden in den Kristallachsenrichtungen gebildete Paralleleepiped heißt Elementarkörper.

c) Die Symmetrie des Diskontinuums.

α) Gesamtsymmetrie.

Die Gesamtsymmetrie des Diskontinuums wird durch die Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente, also durch das sog. Raumsystem gekennzeichnet. Führt man den Übergang vom Diskontinuum zum Scheinkontinuum durch, indem man die Translationsperioden als unendlich klein betrachtet, so schrumpfen die Parallelscharen von Symmetrieelementen im Diskontinuum zu je einem Symmetrieelement zusammen, der Unterschied zwischen Dreh- und Schraubenachsen sowie zwischen Spiegel- und Gleitspiegelebenen verschwindet, und es bleibt eine einzige Gruppe von Symmetrieelementen, welche alle durch den einen Punkt gehen.

Diese Gruppe von Symmetrieelementen kennzeichnet die Symmetrie der Anisotropie des Diskontinuums für alle physikalischen Untersuchungen, für welche die Identitätsabstände zu klein sind, um sich bemerkbar zu machen. Entsprechend den 32 möglichen Gruppen von Symmetrieelementen, welche beim Übergang vom Diskontinuum zum Scheinkontinuum auftreten können[2]), werden die Diskontinua in 32 Symmetrieklassen eingeteilt.

Kehren wir nun zum Diskontinuum zurück, so müssen wir zunächst feststellen, daß nicht jedem Punkt im Diskontinuum die Symmetrie des aus dem Diskontinuum abgeleiteten Schein-

[1]) Vgl. P. Niggli: l. c., S. 18ff. [2]) Niggli, P.: l. c., S. 100.

Digitized by Google

kontinuums zukommt, ja in den meisten Raumgruppen gibt es, wie wir sehen werden, überhaupt keinen Punkt im Diskontinuum, dem diese volle Symmetrie zukommt.

Die Symmetrie eines Diskontinuums ist nicht an allen Punkten dieselbe und muß daher in jedem einzelnen Punkte studiert werden. Dabei genügt es offenbar, sich auf das Studium des Elementarkörpers zu beschränken, da ja das Diskontinuum nur eine periodische Wiederholung des Elementarkörpers nach den drei Raumrichtungen darstellt.

β) Die Symmetrie des Diskontinuums in einem Punkt P.

Jede Decktransformation des Diskontinuums, welche eine Punktlage P in sich überführt, wird als Punktdecktransformation D_P, ihre geometrische Deutung als Punktsymmetrieoperation bezeichnet.

Die Symmetrie des Diskontinuums in einem bestimmten Punkt P ist durch die Gesamtheit der D_P bestimmt, welche ja sowohl das Diskontinuum als auch den zu untersuchenden Punkt P selbst in sich überführen.

Die Gesamtheit dieser D_P bildet eine Gruppe[1]) und soll Deckgruppe von P, ihre geometrische Deutung, also die Kombination aller Symmetrieelemente, welche P und das Diskontinuum in sich überführen, Symmetriegruppe von P genannt werden; die Symmetrie dieser Symmetriegruppe wird Symmetriebedingung der Punktlage P, und die Symmetrieelemente, welche einen Punkt des Diskontinuums nur in sich überführen können, werden als Punktsymmetrieelemente bezeichnet.

Von den oben aufgezählten Symmetrieelementen, welche ein Diskontinuum mit sich selbst zur Deckung bringen können, sind also nur diejenigen als Punktsymmetrieelemente zulässig, welche gleichzeitig einen Punkt in sich überführen können, also keine Translationen enthalten. Es sind dies:

1. Drehachsen (1-, 2-, 3-, 4- und 6zählig).
2. Spiegelebenen.
3. Die Symmetriepunkte zusammengesetzter Symmetrie C_i und S_4.

Da diese Punktsymmetrieelemente identisch sind mit den Symmetrieelementen, welche bei einem Übergang von einem Diskontinuum zu dem entsprechenden Scheinkontinuum auftreten können, so folgt, daß als Symmetriegruppen einer Punktlage P im Diskontinuum nur die 32 Kombinationen dieser Punktsymmetrieelemente auftreten können, welche die 32 Symmetrieklassen charakterisieren.

Die zweite Haupttabelle Niggli, l. c., S. 132, gibt die vollständige Systematik der Symmetrieklassen[2]), also die 32 Symmetriegruppen, welche im Diskontinuum als Kombinationen von Punktsymmetrieelementen zulässig sind.

Im Diskontinuum einer bestimmten Raumgruppe können wir nun die Symmetriegruppe jeder Punktlage und damit auch die Deckgruppe und Symmetriebedingung jeder Punktlage wie folgt finden:

Man zeichnet zunächst in das Diskontinuum alle Gittersymmetrieelemente, welche in der betreffenden Raumgruppe gemäß P. Niggli, l. c., S. 144ff., vorgeschrieben sind, ein.

Löscht man nun in dieser Figur alle Gittersymmetrieelemente, sofern sie nicht Punktsymmetrieelemente sind, so kann man in dieser Figur die Symmetriegruppe jeder Punktlage P direkt als die Kombination aller Punktsymmetrieelemente, welche P enthalten, sich also in P

[1]) Die Gruppeneigenschaft der Deck- und Symmetriegruppe von P folgt aus dem Umstand, daß die Kombination zweier beliebiger Decktransformationen resp. Symmetrieelementen, von denen jede P in sich überführt, gleichfalls P in sich überführen muß.

[2]) Bei P. Niggli Kristallklassen genannt.

Digitized by Google

schneiden, ablesen; denn einerseits führt jedes Punktsymmetrieelement, welches P enthält, P nur in sich über und gehört daher zur Symmetriegruppe von P, andererseits kann ein Symmetrieelement, welches P nicht enthält, auch nicht P in sich überführen, somit auch nicht zur Symmetriegruppe von P gehören.

Es gilt somit der Satz:

Die Symmetriegruppe einer Punktlage P besteht aus allen und nur den Punktsymmetrieelementen, welche P enthalten, sich also in P schneiden. (2)

d) Die Punktlage im Diskontinuum.

(Zähligkeit, Symmetriegebiet und Freiheitsgrad einer Punktlage.)

Um die Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum von den anderen Symmetriegruppen klar unterscheiden zu können, führen wir den Begriff der Punktsymmetriegruppe durch die folgende Definition ein:

Eine Gruppe von Punktsymmetrieoperationen s_P eines Diskontinuums soll eine Punktsymmetriegruppe genannt werden, wenn sie alle Punktsymmetrieoperationen enthält, welche einen Punkt P in sich überführen, also mit der Symmetriegruppe von P identisch ist. (3)

Ein Beispiel möge diesen Begriff erläutern.

Das betrachtete Diskontinuum habe die Raumgruppe C_{2h}^1. Gemäß P. Niggli, l. c., S. 154, besitzt dieses Diskontinuum Symmetriezentren in den Punkten mit den Koordinaten:

$0\,0\,0$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$; $0\,0\,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\,0\,0$; $0\,\frac{1}{2}\,0$.

Keines dieser Symmetriezentren ist aber eine Punktsymmetriegruppe im Diskontinuum, da die genannten Symmetriezentren zwar nur Punktsymmetrieoperationen s_P des Diskontinuums, aber nicht alle Punktsymmetrieoperationen der entsprechenden Punkte enthalten; die Symmetriegruppen der genannten Punkte sind nämlich C_{2h} und nicht C_i.

In C_{2h}^1 sind also z. B. die Symmetriegruppen C_{2h} in den genannten Punktlagen Punktsymmetriegruppen, nicht aber die Symmetriegruppen C_i.

Im Diskontinuum wird eine Punktlage P_S zunächst durch ihre Punktsymmetriegruppe S und die drei Koordinaten x_S, y_S, z_S von P_S gekennzeichnet.

Läßt man auf einen Punkt $P_S^{(1)}$ die sämtlichen Gittersymmetrieelemente des Diskontinuums wirken, so wird $P_S^{(1)}$ durch alle und nur durch die Punktsymmetrieelemente von S in sich[1]), von allen anderen Symmetrieelementen aber in einen der mit $P_S^{(1)}$ im Diskontinuum strukturell-gleichwertigen Punkte $P_S^{(r)}$ übergeführt.

Die Anzahl der strukturell-gleichwertigen Punktlagen $P_S^{(r)}$ pro Elementarkörper wird die Zähligkeit n_S von $P_S^{(1)}$ genannt; sie ist in jeder Raumgruppe für alle Punkte Q_S, deren Symmetriegruppe S ist, gleich, da ja jedes Q_S wie $P_S^{(1)}$ von allen Symmetrieelementen von S in sich und von allen Symmetrieelementen, welche nicht zu S gehören, in einen von Q_S verschiedenen Punkt übergeführt wird.

Wir fragen nun, wie wir die Lage von Q_S ändern dürfen, ohne daß die Symmetriegruppe S und damit die Zähigkeit von Q_S geändert wird.

Betrachten wir zu diesem Zweck den Schnitt σ aller Punktsymmetrieelemente von S, welcher als das Symmetriegebiet von S bezeichnet werden soll[2]).

---

[1]) Vgl. (2).

[2]) Der Begriff des Symmetriegebietes wird hier in die Schoenfliessche Systematik eingeführt, weil sich mit seiner Hilfe viele Sätze der geometrischen Strukturtheorie schärfer und einfacher formulieren lassen.

Digitized by Google

Liegt ein Punkt P_σ im Schnitt σ aller Punktsymmetrieelemente s von S, so ist er in allen s enthalten, und es gehören daher nach (2) sämtliche s von S zur Symmetriegruppe von P_σ; liegt umgekehrt ein Punkt P' außerhalb des Schnittes σ, so gibt es mindestens ein Symmetrieelement s' von S, welches P' nicht enthält, dieses s' kann nach (2) auch nicht in der Symmetriegruppe von P' enthalten sein, und es kann demnach die Symmetriegruppe S' eines Punktes P' außerhalb von σ nicht S sein.

Bezeichnen wir nun die Koordinaten der allgemeinen Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ von S mit x_S, y_S, z_S, so lassen sich, je nachdem σ ein Punkt, eine Gerade, eine Ebene oder ein dreidimensionaler Raum ist, x_S, y_S, z_S als lineare Funktionen von 0, 1, 2 oder 3 Variabeln darstellen.

Jeder Punktlage P_S wird nun entsprechend dem Symmetriegebiet ihrer Symmetriegruppe ein bestimmter Freiheitsgrad zugeordnet, so zwar, daß der Freiheitsgrad f_S gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, je nachdem das Symmetriegebiet ein Punkt, eine Gerade, eine Ebene oder ein dreidimensionaler Raum ist. (4)

Die Koordinaten x_S, y_S, z_S der allgemeinen Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ von S lassen sich stets als ganze lineare Funktionen von $(3 - f_S)$, also höchstens von 3 Variabeln m, n, p, darstellen, wobei f_S den Freiheitsgrad von S resp. von P_S bezeichnet[1]). (5)

e) Die Gerade im Diskontinuum.

Die Darstellung der Geraden G im Diskontinuum kann in einfachster Form folgendermaßen gegeben werden: Es seien A_1 und A_2 zwei beliebige Punkte auf G und x_1, y_1, z_1, resp. x_2, y_2, z_2 ihre Koordinaten, dann gilt:

$$(x_1 - x_2) : (y_1 - y_2) : (z_1 - z_2) = u : v : w, \tag{6}$$

wobei u, v, w Konstante sind, welche von der speziellen Wahl der Punkte A_1 und A_2 auf G unabhängig sind. Ist das Verhältnis $u : v : w$ rational und sind U, V, W die kleinsten ganzen Zahlen, welche zueinander im Verhältnis $u : v : w$ stehen, so werden U, V, W die Indizes der Geraden G genannt und G selbst heißt eine rationale Gittergerade.

Jede Gerade G im Gitter kann eindeutig durch das Verhältnis von $u : v : w$ und die Koordinaten x_1, y_1, z_1 eines Punktes auf G gegeben werden.

Der analytische Ausdruck für die Koordinaten x, y, z der allgemeinen Punktlage auf G ist dann durch die Gleichung

$$(x - x_1) : (y - y_1) : (z - z_1) = u : v : w \tag{7}$$

gegeben; bei rationalen Geraden tritt an die Stelle von $u : v : w$ das Verhältnis der Indizes $U : V : W$.

f) Die Ebene im Diskontinuum.

Die Darstellung einer Ebene E im Diskontinuum kann folgendermaßen gegeben werden.

Es seien x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 die Koordinaten zweier beliebiger Punktlagen auf E, dann gilt zunächst:

$$h\,(x_1 - x_2) + k\,(y_1 - y_2) + l\,(z_1 - z_2) = 0, \tag{8}$$

wobei h, k, l Konstante sind, welche von der speziellen Wahl des Punktes auf E unabhängig sind.

---

[1]) Ist z. B. die Symmetriegruppe $S = C_{2h}$, so besteht sie gemäß Niggli, Tab. S. 132, aus einer diagonalen Achse C_2, einer dazu senkrechten Spiegelebene C_s und einem Symmetriezentrum C_i im Schnitt beider. Das Symmetriegebiet C_{2h} besteht daher nur aus dem einen Punkt, in welchem sich C_2, C_s und C_i schneiden; der Freiheitsgrad $f_{C_{2h}}$ von C_{2h} ist daher gleich Null.

Digitized by Google

Ist das Verhältnis $h : k : l$ rational und sind H, K, L die kleinsten ganzen Zahlen, welche zueinander im Verhältnis $h : k : l$ stehen, so werden H, K, L die Indizes der Ebene E genannt, und E selbst heißt eine rationale Ebene.

Jede Ebene E im Gitter kann eindeutig durch das Verhältnis $h : k : l$ und die Koordinaten x_1, y_1, z_1 eines Punktes in E gegeben werden; der analytische Ausdruck für die Koordinaten x, y, z der allgemeinen Punktlage auf E ist durch die Gleichung

$$h(x - x_1) + k(y - y_1) + l(z - z_1) = 0 \tag{9}$$

gegeben; bei rationalen Ebenen tritt an Stelle von h, k, l die Indizes H, K, L.

Ausführliche Beschreibungen des Diskontinuums sind für jede Raumgruppe erstmalig von A. Schoenflies, l. c., dann vervollständigt von P. Niggli und schließlich von R. Wyckoff[1]) gegeben worden.

Die Tabellenwerke von P. Niggli und R. Wyckoff ergänzen sich gegenseitig, indem das erstere die Symmetrieverhältnisse im Diskontinuum ausführlich behandelt und erschöpfend darstellt, während das letztere auch noch die Lagen strukturell-gleichwertiger Partikel in jeder Raumgruppe explizite zusammenstellt, die bei ersterem zwar eindeutig gekennzeichnet, aber nicht explizite angegeben sind.

Wir gehen nun dazu über, die Systematik der Symmetriegruppen zu entwickeln.

II. Die Systematik der Punktsymmetriegruppen.

A) Beziehungen zwischen den Punktsymmetriegruppen im Diskontinuum.

Gemäß dem Freiheitsgrad f_S einer Punktlage P_S der Punktsymmetriegruppe S und der Anzahl der unsymmetrischen Partikeln $m_{C_1}^{(S)}$, welche zum Aufbau von S notwendig und hinreichend sind, läßt sich zunächst eine Ordnung der 32 Punktsymmetriegruppen in Form der nachfolgenden Tabelle geben; es wird dabei f_S der Kürze halber auch als Freiheitsgrad der Punktsymmetriegruppe S bezeichnet und die $m_{C_1}^{(S)}$-Zahlen werden der Niggli Tabelle, S. 401, entnommen.

Tabelle 1.

f_S	$m_{C_1}^{(S)}$									
	1	2	3	4	6	8	12	16	24	48
3	C_1									
2		C_s								
1		C_2	C_3	C_4 C_{2v}	C_6 C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}			
0		C_i		S_4 V C_{2h}	C_{3i} C_{3h} D_3	D_4 V_d C_{4h} V_h	T D_6 C_{6h} D_{3h} D_{3d}	D_{4h}	O T_d T_h D_{6h}	O_h

Die Punktsymmetrieelemente und Punktsymmetriegruppen im Diskontinuum sind nun im allgemeinen nicht voneinander unabhängig, sondern bedingen sich zum Teil gegenseitig.

[1]) Wyckoff, Ralph W. G.: The analyt. expression of the results of the Theory of Scape-Groups. Washington 1922.

Digitized by Google

Die Fülle dieser Beziehungen gestatten es nicht, hier eine vollständige Übersicht zu geben, doch soll hier eine Beziehung eingehender studiert werden, welche für die nachfolgenden Überlegungen wesentlich ist und bisher nicht dargestellt wurde.

Wir wollen nämlich untersuchen, wann eine Punktsymmetriegruppe S_1 in einer anderen Punktsymmetriegruppe S desselben Diskontinuums ganz enthalten, also eine Untergruppe der letzteren ist[1]).

Betrachten wir zu diesem Zweck wieder den Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von S_1, also ihr Symmetriegebiet σ_1, und wenden Satz (3) an, so folgt:

Alle Punkte P_{σ_1} im Diskontinuum, deren Punktsymmetriegruppe identisch mit der Symmetriegruppe S_1 einer Punktlage P_1 ist, liegen im Symmetriegebiet von S_1, d. h. im Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von S_1. (10)

Enthält eine Punktsymmetriegruppe S eine andere Punktsymmetriegruppe S_1, so ist umgekehrt das Symmetriegebiet σ von S ganz in dem Symmetriegebiet σ_1 von S_1 enthalten. (11)

Zu einer analytischen Formulierung dieser geometrischen Aussagen gelangt man durch folgende Überlegung:

Wie oben gezeigt, muß einerseits σ_1 das Symmetriegebiet σ ganz enthalten, andererseits kann σ_1 sowohl wie σ nur ein Punkt, eine unbegrenzte Gerade, eine unbegrenzte Ebene oder der ganze dreidimensionale Raum sein[2]).

Aus der Erfüllung dieser beiden Forderungen folgen nun eine Reihe von Beziehungen, die wir zunächst für die einzelnen Fälle, a) daß σ_1 ein Punkt, b) eine Gerade, c) eine Ebene oder d) ein Raum ist, ableiten wollen.

a) σ_1 ist ein Punkt P_{S_1} mit der Punktsymmetriegruppe S_1, also $f_{S_1} = 0$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß nach (11) in σ_1 enthalten sein; da nun σ_1 nur aus dem einen Punkt P_{S_1} besteht, so kann auch σ nur aus diesem einen Punkte bestehen; hieraus folgt:

a) $\sigma_1 = \sigma \equiv P_{S_1} = P_S$,

wobei P_S die allgemeine Punktlage in σ bezeichnet.

Da nun im Diskontinuum jedem Punkt und somit auch dem Punkt $P_{S_1} = P_S$ eindeutig eine Punktsymmetriegruppe entspricht, so folgt aus a)

$$S_1 \equiv S$$

und hieraus

$$f_{S_1} = f_S = 0$$

und

$$r_{SS_1} = 0 \tag{12a}$$

oder nach den Koordinaten aufgelöst

$$(x_S - x_{S_1}) = (y_S - y_{S_1}) = (z_S - z_{S_1}) = 0\,. \tag{13a}$$

---

[1]) Die allgemeinere Aufgabe für alle Symmetriegruppen im Diskontinuum, also auch für diejenigen, welche nicht Punktsymmetriegruppen sind, wird in der II. Mitteilung behandelt.

[2]) Daß das Symmetriegebiet σ immer ein Punkt, eine unbegrenzte Gerade, eine unbegrenzte Ebene oder der ganze dreidimensionale Raum sein muß, ergibt sich daraus, daß die Punktsymmetrieelemente selbst und somit auch ihr Schnitt σ nur Punkte, Gerade, Ebenen oder der dreidimensionale Raum sind.

Digitized by Google

b) Das Symmetriegebiet σ_1 ist eine Gerade G_1 mit den Indizes U_1, V_1, W_1, deren allgemeine Punktlage P_{S_1} die Punktsymmetriegruppe S_1 hat, also $f_{S_1} = 1$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß nach (11) in σ_1 enthalten sein; da nun σ_1 eine Gerade G_1 ist, haben wir für σ zwei und nur zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem σ eine Gerade G oder ein Punkt P_S ist:

1. σ ist eine Gerade G, also $f_S = 1$, dann muß, da σ in σ_1 enthalten ist, G G_1, somit

$$\sigma = \sigma_1 \quad G \quad G_1$$

sein; analog wie bei a) folgt hieraus

$$S_1 = S,$$
$$f_{S_1} = f_S = 1$$

und

2. σ ist ein Punkt P_S, also $f_S = 0$, dann muß, da σ in σ_1 enthalten ist, P_S auf G_1 liegen; hieraus folgt:

$$\sigma \quad \sigma_1$$

somit

$$S \quad S_1,$$

und wegen der Voraussetzung 2.

$$f_S = f_{S_1} - 1 .$$

Für den Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$, welcher die allgemeine Punktlage P_S (mit den Koordinaten x_S, y_S, z_S) in σ und der allgemeinen Punktlage P_{S_1} (mit den Koordinaten x_{S_1}, y_{S_1}, z_{S_1}) in σ_1 verbindet, gilt aber in beiden Fällen 1. und 2. dieselbe Gleichung

$$\mathfrak{r}_{SS_1} \,/\!/\, G_1 \tag{12b}$$

und

$$(x_S - x_{S_1}) : (y_S - y_{S_1}) : (z_S - z_{S_1}) = U_1 : V : W_1 \tag{13b}$$

da in beiden Fällen σ in σ_1 enthalten sein muß.

c) Das Symmetriegebiet σ_1 ist eine Ebene E_1 mit den Indizes H_1, K_1, L_1, deren allgemeine Punktlage P_{S_1} die Punktsymmetriegruppe S_1 hat, also $f_{S_1} = 2$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß in σ_1 enthalten sein, wir haben demnach für σ 3 und nur 3 Fälle zu unterscheiden, je nachdem σ eine Ebene, eine Gerade oder ein Punkt ist.

1. σ ist eine Ebene E, also $f_S = 2$, dann folgt wie oben

$$\sigma_1 \quad \sigma \quad E_1 \quad E$$

und

$$S_1 \quad S$$

sowie

$$f_{S_1} = f_S .$$

2. σ ist eine Gerade G, also $f_S = 1$, dann folgt wie oben

$$\sigma_1 \quad \sigma,$$
$$S_1 \quad S,$$
$$f_S \quad f_{S_1} - 1 .$$

Digitized by Google

3. σ ist ein Punkt P_S, also $f_S = 0$, dann folgt wie oben

$$\sigma_1 \neq \sigma,$$
$$S_1 \neq S,$$
$$f_S < f_{S_1} - 1.$$

Für den Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$ gilt aber wieder in allen 3 Fällen dieselbe Gleichung, da σ in allen Fällen in σ_1, also in E_1 enthalten sein muß:

$$\mathfrak{r} \parallel E_1 \text{ und wegen (8)} \tag{12c}$$
$$H_1(x_S - x_{S_1}) + K_1(y_S - y_{S_1}) + L_1(z_S - z_{S_1}) = 0. \tag{13c}$$

d) Das Symmetriegebiet σ_1 ist der dreidimensionale Raum R_1, dessen allgemeine Punktlage P_{S_1} die Punktsymmetriegruppe S_1 hat, also $f_{S_1} = 3$.

Das Symmetriegebiet σ einer Punktsymmetriegruppe S, welche eine Punktsymmetriegruppe S_1 enthält, muß in σ_1 enthalten sein, somit haben wir für σ 4 und nur 4 Fälle zu unterscheiden, und zwar

1. σ ist der dreidimensionale Raum, also $f_S = 3$, dann gilt wie oben

$$\sigma = \sigma_1 = R_1 = R$$

und

$$S_1 = S$$

sowie

$$f_{S_1} = f_S = 3.$$

Die Fälle 2, 3 und 4, also $f_S = 2$, $f_S = 1$ und $f_S = 0$, können gemeinsam behandelt werden, und es folgt:

$$\sigma \neq \sigma_1,$$
$$S_1 \neq S,$$
$$f_S \leq f_{S_1} - 1.$$

Für den Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$ lassen sich keine einschränkenden Bedingungen ableiten, da die Bedingung σ muß in σ_1 enthalten sein, hier stets trivial erfüllt ist; $\mathfrak{r}_{SS_1}$ kann also beliebig orientiert sein und eine beliebige Größe haben.

Zusammenfassend ergibt sich also aus a) b) c) und d):

Ist eine Punktsymmetriegruppe S_1 in einer von ihr verschiedenen Punktsymmetriegruppe S als Untergruppe enthalten, so ist: (14)

$$f_S \leq f_{S_1} - 1 \qquad \text{für} \qquad S \neq S_1$$

und ferner:

Ist eine Symmetriegruppe S_1 in einer Symmetriegruppe S enthalten, so ist der Radiusvektor $\mathfrak{r}_{SS_1}$, der von einem beliebigen Punkte P_S aus dem Symmetriegebiet σ von S zu einem beliebigen Punkte P_{S_1} des Symmetriegebietes σ_1 von S_1 führt, ganz in σ_1 enthalten, und es gibt, je nachdem σ_1 a) ein Punkt P_1, b) eine Gerade G_1, c) eine Ebene E_1 oder schließlich d) ein Raum R_1 ist, die Beziehung: (15)

$$\mathfrak{r}_{SS_1} = 0 \text{ für } f_{S_1} = 0, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich einem Punkt } P_1, \tag{12a}$$
$$\mathfrak{r}_{SS_1} \parallel G_1 \text{ für } f_{S_1} = 1, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich einer Gerade } G_1, \tag{12b}$$
$$\mathfrak{r}_{SS_1} \parallel E_1 \text{ für } f_{S_1} = 2, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich einer Ebene } E_1, \tag{12c}$$
$$\mathfrak{r}_{SS_1} \text{ beliebig für } f_{S_1} = 3, \text{ also } \sigma_1 \text{ gleich dem Raum } R_1. \tag{12d}$$

Digitized by Google

Die Beziehungen (12) lassen sich auch als Gleichungen (13) zwischen den Koordinaten von P_{S_1} und P_S schreiben.

Es ergibt sich so die folgende Tabelle als Zusammenstellung der Beziehungen (13a), (13b) und (13c).

Tabelle 2.

f_{S_1}	Beziehungen zwischen den Koordinaten von P_S und P_{S_1}
$f_{S_1} = 0$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist ein Punkt P_{S_1} mit den Koordinaten x_{S_1}, y_{S_1}, z_{S_1}	$x_S - x_{S_1} = 0$, $y_S - y_{S_1} = 0$, $z_S - z_{S_1} = 0$
$f_{S_1} = 1$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist eine Gerade G_1 mit den Indizes U_1, V_1, W_1	$(x_S - x_{S_1}) : (y_S - y_{S_1}) : (z_S - z_{S_1}) = U_1 : V_1 : W_1$
$f_{S_1} = 2$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist eine Ebene E_1 mit den Indizes H_1, K_1, L_1	$H_1(x_S - x_{S_1}) + K_1(y_S - y_{S_1}) + L_1(z_S - z_{S_1}) = 0$
$f_{S_1} = 3$ Das Symmetriegebiet σ_1 von S_1 ist der dreidimensionale Raum	—

Nebenbei sei bemerkt, daß die in Tabelle 2 zusammengestellten Beziehungen nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend dafür sind, daß eine Punktsymmetriegruppe S_1, deren Symmetriegebiet σ_1 durch die allgemeine Punktlage P_{S_1} gegeben ist, in einer Punktsymmetriegruppe S, deren Symmetriegebiet σ durch die allgemeine Punktlage P_S charakterisiert wird, enthalten ist.

Die Sätze (14) und (15) ermöglichen eine einfache Systematik der 32 Punktsymmetriegruppen, welche ihre Beziehungen zueinander zum Ausdruck bringt.

Wir ordnen die 32 Punktsymmetriegruppen zunächst nach ihrem Freiheitsgrad in vier Zeilen derart, daß in der ersten Zeile alle Punktsymmetriegruppen mit $f_S = 3$, also nur C_1, in der zweiten Zeile alle Symmetriegruppen mit $f_S = 2$, also nur C_S, in der dritten Zeile alle Punktsymmetriegruppen mit $f_S = 1$, also C_2, C_3, C_4, C_6, ferner C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, und schließlich in der letzten Zeile alle 22 Punktsymmetriegruppen ohne Freiheitsgrad stehen.

Gemäß (14) kann eine Punktsymmetriegruppe S_1 in einer von ihr verschiedenen Punktsymmetriegruppe S nur dann enthalten sein, wenn $f_S \leq f_{S_1} - 1$, also S mindestens eine Zeile tiefer als S_1 steht; berücksichtigt man ferner, daß S alle Symmetrieelemente von S_1 enthalten muß, wenn es S_1 enthält, so erkennt man, daß eine Punktsymmetriegruppe der unteren Zeilen enthalten sein kann; so ist z. B. C_S offenbar nur in C_{2v}, C_{3v}, C_{4v} und C_{6v} und nicht in C_2, C_3, C_4, C_6 enthalten.

Um alle Punktsymmetriegruppen zu finden, in welchen eine bestimmte Punktsymmetriegruppe S enthalten sein kann, hat man also nur alle Symmetriegruppen S, deren Freiheitsgrad $f_S < f_{S_1} - 1$, in der Tab. 1 aufzusuchen, und aus dieser, mit Hilfe der Niggli-Haupttab. II, S. 132, diejenigen S zu bestimmen, welche alle Symmetrieelemente von S_1 enthalten.

Verbindet man nun noch durch einen Pfeil jede Punktsymmetriegruppe S_1 mit allen S, in denen S_1 enthalten ist, so ergibt sich die nachstehende Tab. 3.

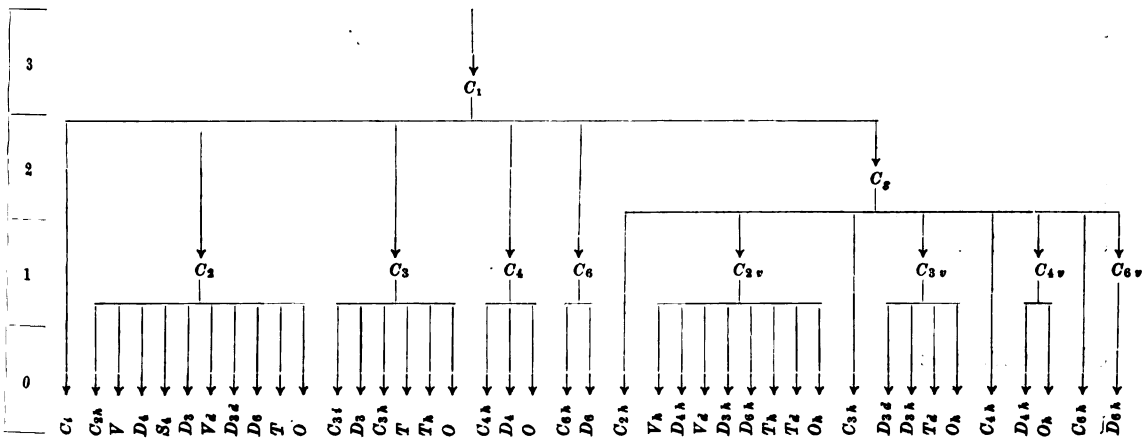
Gemäß (14) führen alle Pfeile von einer Punktsymmetriegruppe einer höheren Zeile zu der einer unteren Zeile; um Überkreuzungen zu vermeiden, sind in der letzten Zeile einige Punktsymmetriegruppen mehrfach geschrieben.

Digitized by Google

B. Symmetriehaupt- und Untergruppen im Diskontinuum einer Raumgruppe (R. G.).

Mit Hilfe der Tab. 2 und 3 können wir nun auch die Punktsymmetriegruppen im Diskontinuum jeder R.G. systematisch wie folgt ordnen: Wir suchen zuerst die Punktsymmetriegruppen aller Punktlagen im Gitter einer R.G. auf, und stellen sie in einer Liste zusammen.

Tabelle 3.



Eine Systematik dieser Punktsymmetriegruppen ergibt sich nun daraus, daß die in der Liste aufgeführten Punktsymmetriegruppen im allgemeinen nicht voneinander unabhängig sind, sondern manche Punktsymmetriegruppen in anderen ganz enthalten sind: Streicht man zunächst alle Punktsymmetriegruppen weg, welche ganz in einer anderen enthalten sind, so bleiben verhältnismäßig wenige Punktsymmetriegruppen übrig; diese sind in keiner anderen Punktsymmetriegruppe der R.G. enthalten und sollen als Symmetriehauptgruppen der R.G. und die in der Tabelle gestrichenen, also in den Hauptgruppen enthaltenen, als Symmetrieuntergruppen der R.G. bezeichnet werden. Eine Systematik der Punktsymmetriegruppen aller Punktlagen im Gitter einer R.G. ergibt sich also dadurch, daß wir zuerst alle Symmetriehauptgruppen im Gitter aufzusuchen und dann die zu jeder Symmetriehauptgruppe gehörigen Untergruppen. Wir können uns dabei offenbar auf die Ordnung der Punktsymmetriegruppen in einem Elementarkörper beschränken, da ja im ganzen Diskontinuum die Symmetriegruppen eines Elementarkörpers nur translatorisch wiederholt werden.

a) Bestimmung der Symmetriehauptgruppen im Diskontinuum einer R.G.

Prinzipiell kann man im Diskontinuum jeder R.G. alle Symmetriehauptgruppen so aufsuchen, daß man zunächst der Niggli - Tabelle, S. 403ff., alle in der R.G. zulässigen Symmetriebedingungen einer Punktlage entnimmt; zu jeder Symmetriebedingung gehören im Elementarkörper im allgemeinen mehrere Symmetriegruppen S_k; diese können dann sämtlich den Tabellen, S. 144ff., entnommen werden.

Mit Hilfe der hier abgeleiteten Tab. 2 und 3 kann nun jede Punktsymmetriegruppe geprüft werden, ob sie in einer anderen Punktsymmetriegruppe der R.G. enthalten ist oder nicht. Führt man diese Prüfung explizite an allen S_k durch, so erhält man alle Symmetriehauptgruppen der R.G., indem man diejenigen S_k zusammenstellt, welche in keiner anderen Punktsymmetriegruppe des R.G. enthalten sind.

Digitized by Google

Rascher und übersichtlicher gestaltet sich jedoch das Vorgehen unter Benutzung zweier Hilfssätze und der Niggli-Tabelle, S. 403ff., in welcher die Symmetriebedingung, Zähligkeit und Freiheitsgrad jeder Punktlage im Diskontinuum einer R.G. angegeben ist. Wir leiten zunächst die drei Hilfssätze wie folgt ab:

Wird in einer beliebigen R.G. die Zähligkeit einer Punktlage P_{S_1} mit der Punktsymmetriegruppe S_1 als n_{S_1}, die Zähligkeit einer Punktlage P_S mit der Punktsymmetriegruppe S als n_S bezeichnet, so können wir uns fragen, welche Beziehungen zwischen n_S und n_{S_1} bestehen müssen, wenn S die Punktsymmetriegruppe S_1 als Untergruppe enthält.

Zunächst folgt aus (10), daß P_S im Schnitt aller Symmetrieelemente von S, und P_{S_1} im Schnitt aller Symmetrieelemente von S_1 liegen muß; ist nun S_1 in S enthalten, so sind 2 Fälle möglich, und zwar a) $S_1 \equiv S$, dann ist auch $n_{S_1} = n_S$, und b) $S_1 \neq S$, dann wird P_S von allen Symmetrieelementen von S_1 und mindestens von einem weiteren Symmetrieelement in sich übergeführt, während P_{S_1} nur von den Symmetrieelementen von S_1 in sich übergeführt wird; daraus folgt:

$$\frac{n_{S_1}}{n_S} \leq 2 \text{ für } S_1 \neq S \tag{16}$$

oder in Worten:

(16) Ist eine Symmetriegruppe S_1 in einer von ihr verschiedenen Symmetriegruppe S als Untergruppe enthalten, so gilt

$$n_S \leq \frac{n_{S_1}}{2} \text{ für } S_1 \neq S.$$

Ist also $n_{\text{R.G.}}^{(\min)}$ die kleinste in der R.G. zulässige Zähligkeit, so gibt es kein n_S in der R.G., für welches $n_S \leq \frac{n_{\text{R.G.}}^{(\min)}}{2}$ ist; mithin gibt es auch keine von S_1 verschiedene Punktsymmetriegruppe S, in welcher S_1 als Untergruppe enthalten wäre.

Hieraus folgt:

Hilfssatz (1).

Ist die Zähligkeit einer Punktlage gleich $n_{\text{R.G.}}^{(\min)}$, d. h. der kleinsten in der R.G. zulässigen Zähligkeit, so ist die Punktsymmetriegruppe von P nur in sich selbst enthalten und somit eine Symmetriehauptgruppe der R.G. (17)

Berücksichtigen wir nun, daß nach (14) eine Punktsymmetriegruppe S_1 nur dann in einer von ihr verschiedenen Symmetriegruppe S enthalten sein kann, wenn

$$f_S \leq f_{S_1} - 1$$

ist, so folgt

Hilfssatz (2).

Ist der Freiheitsgrad einer Punktlage gleich $f_{\text{R.G.}}^{(\min)}$, d. h. der kleinste in der R.G. zulässige Freiheitsgrad, so ist die Symmetriegruppe dieser Punktlage in keiner anderen Punktsymmetriegruppe der R.G. enthalten und somit eine Symmetriehauptgruppe der R.G. Wir möchten eine Punktlage im Diskontinuum, deren Punktsymmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der R.G. ist, einen Hauptpunkt und das aus ihm mit Hilfe der Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente abgeleitete Gitter ein Hauptgitter der R.G. nennen. (18)

Nunmehr lassen sich alle Symmetriehauptgruppen im Diskontinuum einer R.G. leicht folgendermaßen aufsuchen.

Digitized by Google

Wir entnehmen der Niggli-Tabelle, l. c. S. 404ff., erstens alle Symmetriebedingungen $s^{(1)}_{n\,(\min)}$, $s^{(2)}_{n\,(\min)}$ ... $s^{(\nu)}_{n\,(\min)}$ aller Punktlagen, deren Zähligkeit gleich $n^{(\min)}_{\text{R.G.}}$ ist, zweitens alle Symmetriebedingungen $s^{(1)}_{f\,(\min)}$; $s^{(2)}_{f\,(\min)}$ ... $s^{(\varrho)}_{f\,(\min)}$ aller Punktlagen, deren Freiheitsgrad $f^{(\min.}_{\text{R.G)}}$ ist; nun suchen wir in den ausführlichen Tabellen, S. 144ff., alle Symmetriegruppen $S_{(\min)}$ auf, deren Symmetriebedingung $s^{(\nu)}_{n\,(\min)}$ oder $s^{(\varrho)}_{f\,(\min)}$ ist. Alle diese Symmetriegruppen $S_{(\min)}$ sind nach (17) und (18) Symmetriehauptgruppen der R.G.

Um nun zu prüfen, ob im Diskontinuum der R.G. außer den Symmetriegruppen $S_{(\min)}$, welche den $s^{(\nu)}_{n\,(\min)}$ und $s^{(\varrho)}_{f\,(\min)}$ entsprechen, noch andere Symmetriehauptgruppen vorkommen, müssen wir noch jede in der R.G. gemäß den Niggli-Tabellen zulässige Symmetriegruppe prüfen[1]), ob sie in einer der Hauptgruppen $S_{(\min)}$ enthalten ist oder nicht; unter den in den aufgeführten Hauptgruppen nicht enthaltenen Symmetriegruppen müssen dann noch die weiteren Hauptgruppen der R.G. aufgesucht werden. Die Prüfung wurde explizite an sämtlichen 230 Raumgruppen durchgeführt und ergab, daß in fast allen Raumgruppen nur die $S_{(\min)}$ Symmetriehauptgruppen sind; in den wenigen in der nachfolgenden Tabelle mit einem Stern bezeichneten R.G. blieb noch eine Symmetriegruppe übrig, die in keiner anderen enthalten, also selbst eine Hauptgruppe war.

Die Tab. 4 gibt die Symmetriebedingung, den Freiheitsgrad und die Zähligkeit aller Hauptpunktlagen jeder R.G. an, also aller Punktlagen, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der betreffenden R.G. ist.

Die Tab. 4 ist so zu verstehen, daß in der ersten Spalte die R.G. aufgezählt sind, und zwar in derselben Reihenfolge wie bei Niggli, l. c. S. 403ff.; der besseren Übersicht wegen ist diese Spalte in 2 Spalten geteilt: In der ersten ist das Symbol der Kristallklasse, in der zweiten die Nummer der R.G. angegeben.

In der obersten Zeile der Tab. 4 sind alle 32 im Diskontinuum möglichen Symmetriebedingungen nach Freiheitsgraden 0, 1, 2, 3, und innerhalb jedes Freiheitsgrades nach steigender Anzahl von $m^{(S)}_{c_i}$, d. h. nach steigender Symmetrie angeführt.

Die Zähligkeiten der Punktlagen, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der R.G. ist, sind nun so in die Tabelle eingetragen, daß sie in der Zeile der R.G. und in der Spalte der Symmetriebedingung ihrer Symmetriegruppe stehen. Punktlagen, deren Symmetriegruppe eine Symmetrieuntergruppe der R.G. sind, wurden nicht in diese Tabelle aufgenommen.

Es ist noch zu bemerken, daß alle Punktsymmetriegruppen der in der Tab. 4 aufgeführten Symmetriebedingungen wegen (13) und (14) Symmetriehauptgruppen sind, nur bei den mit * bezeichneten Symmetriebedingungen sind nicht alle Punktsymmetriegruppen, sondern nur diejenigen, welche von keinem anderen Punktsymmetrieelement geschnitten werden, Symmetriehauptgruppen.

b) Systematik der Punktsymmetriegruppen in jeder R.G.

Mit Hilfe der Tab. 4 und den ausführlichen Tabellen von Niggli, S. 144ff., rsp. R. Wyckoff, l. c., kann nun in jeder R.G. die vollständige Systematik der Symmetriegruppen so durchgeführt werden, daß zunächst alle Symmetriehauptgruppen der R.G. zusammengestellt und dann die in jeder Hauptgruppe enthaltenen Symmetriegruppen angegeben werden.

---

[1]) Die Prüfung wird entweder explizite geometrisch oder mit Hilfe der Tabellen 2 und 3 durchgeführt. Eine Wiedergabe der Prüfung soll hier nicht explizite gegeben werden, da sie sehr umfangreich ist und prinzipiell keine neuen Gesichtspunkte ergibt.

Digitized by Google

Tabelle 4.

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																														
		0																					1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
C_1	1																															1
C_i	1																					1										
C_s	1																														1	
	2																															2
	3																														2	
	4																															4
C_2	1																												1			
	2																															2
	3																												2			
C_{2h}	1																				1											
	4																					2							2			
	2																					2									2	
	5																					2										
	3																				2	4										
	6																					4							4			
C_{2v}	1																											1				
	4																												2		2	
	3																												2			
	6																												2			
	8																												2			
	10																												2			
	2																														2	
	7																														2	
	5																															4
	9																															4
	11																											2	4			
	13																												4			
	12																														4	
	14																											2				
	15																												4		4	
	16																												4		4	
	17																												4			
	18																											4	8			
	19																												8			
	20																											2				
	22																												4		4	
	21																												4			
V	1																			1												
	2																												2			
	3																												2			
	4																															4
	6*																			2									4*			
	5																												4			
	7																			4												
	8																			2												
	9																												4			

Digitized by Google

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raum-gruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																														
		0																				1								2	3	
		O_h	O	T_d	T_h	D_{3h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_1	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
V_h	1															1																
	3																				2	2										
	2																				2		4									
	4																				2		4									
	5																					2						2				
	7*																					2							4*			
	9																					2										
	12																					2										
	13																						4					2				
	11																						4						4	4		
	6																						4						4			
	8																						4						4			
	10																						4						4			
	14																						4						4			
	16																						4							4		
	15																						4									
	19															2						4										
	21																			4	4							4				
	20																			4	4											
	22*																			4		8							8*			
	17																					4	8					4				
	18*																					4	8						8*			
	23															4				8	8											
	24																			8		16										
	25															2						8										
	26																			4	4	8										
	28																				4							4				
	27																					8							8			
C_3	1																											2				
	4																											6				
	2																														6	
	3																														6	
C_{3i}	1																2					6										
	2																6					18										
C_{3v}	1																									2						
	2																									2		4				
	3																											4				
	4																											4				
	5																									6						
	6																											12				
D_3	1																		2													
	2*																		2										4*			
	3																												6			
	4																												6			
	5																												6			
	6																												6			
	7																		6													

Digitized by Google

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																																
		0																			1											2	3	
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1		
D_{3d}	1										2							4			6													
	3										2										6													
	2															4		4			12													
	4															4		4			12													
	5										6										18													
	6															12		12			36													
S_4	1																		1															
	2																		2															
C_4	1																											1		2				
	3																													2				
	2																																4	
	4																																4	
	5																											2		4				
	6																													4				
C_{4v}	1																							1					2					
	2																											2	2					
	5																											2		4				
	6																											2		4				
	3																												2	4				
	4																												2	4				
	7																												2					
	8																													4				
	9																							2					4					
	10																											4	4					
	11																												4					
	12																													8				
C_{4h}	1													1								2												
	3																		2				4					2						
	2																		2			2												
	4*																		2				4							4*				
	5													2					4			4	8											
	6																		4				8											
V_d	1												1								2													
	2																		2		2													
	3																		2										2					
	4																		2															
	5*												2																4*					
	6																		4	4														
	7																		4	4														
	8																		4	4														
	9												4																					
	10																		8	8														
	11												2						4	4														
	12																		4															
D_4	1											1									2													
	2																				2							2						

Digitized by Google

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																														
		0																			1									2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
D_4	5																				2											
	6																				2											
	3																													4		
	7																													4		
	4																													4		
	8																													4		
	9												2								4											
	10*																				4									8*		
D_{4h}	1						1									2																
	2												2		2						4	4										
	5														2	2																
	6														2						4	4										
	3												2	2								4										
	4												2							4	4		8									
	7													2								4		2								
	8																			4	4		8				4					
	9													2		2																
	10													2		2					4	4										
	14															2				4		4										
	13																			4	4	4										
	12													2							4	4										
	11																			4	4		8									
	15													2									8									
	16																			4	4	4						4				
	17						2							4		4						8										
	18												4	4	4	4						8										
	19													4								8										
	20																			8	8		16									
C_{3h}	1																	2														
D_{3h}	1										2																					
	3										2							4														
	2																	4	4													
	4																	4	4					•								
C_6	1																								2				4	6		
	6																												4			
	4																													6		
	5																													6		
	2																															12
	3																															12
C_{6v}	1																							2		4		6				
	2																								4				8	12		
	3																									4			8			
	4																									4						
C_{6h}	1								2									4				6										
	2																4	4					12									

Digitized by Google

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Raumgruppe		Freiheitsgrad, Symmetriebedingung und Zähligkeit																															
		0																					1								2	3
		O_h	O	T_d	T_h	D_{6h}	D_{4h}	T	D_6	C_{6h}	D_{3h}	D_{3d}	D_4	V_d	C_{4h}	V_h	C_{3i}	C_{3h}	D_3	S_4	V	C_{2h}	C_i	C_{6v}	C_{4v}	C_6	C_{3v}	C_4	C_{2v}	C_3	C_2	C_s	C_1
D_6	1								2										4		6												
	6																		4														
	4																				6												
	5																				6												
	2																													12			
	3																													12			
D_{6h}	1					2					4					6																	
	2								4	4								8	8		12	12											
	3										4	4						8	8			12											
	4										4	4										12											
T	1							1													3												
	2							4																									
	3							2													6												
	4																												4				
	5																												8	12			
T_h	1				1											3																	
	2							2									4				6												
	3				4			8														24											
	4							8								16																	
	5				2											6	8																
	6																4																
	7																8													24			
T_d	1			1										3																			
	2			4																													
	3			2										6						12													
	4							2												6	6												
	5							8												24													
	6																			12									16				
O	1		1										3																				
	2							2											4		6												
	3		4					8													24												
	4							8											16														
	5		2										6						8		12												
	6																		4														
	7																		4														
	8																		8		12												
O_h	1	1					3																										
	2		2										6				8			12													
	3				2									6		6			8														
	4			2								4		6							12												
	5	4		8												24																	
	6		8		8									24	24																		
	7			8								16																					
	8						16										32		32	48													
	9	2					6					8		12																			
	10																16		16	24	24												

Digitized by Google

Dieses ausführliche Tabellenwerk soll hier nicht wiedergegeben werden, da für die praktischen Anwendungen im allgemeinen die Kenntnis der Symmetriehauptgruppen allein genügt und diese ja durch die Tab. 4 für allgemeine R.G. bestimmt sind.

Wir gehen nun dazu über, die quantitative Prüfung der geometrischen Strukturtheorie an Hand der röntgenographischen Strukturbestimmungen von Kristallen zu diskutieren.

III. Die Kristalle als homogene Diskontinua.

Die Systematik der 230 R.G. zeigt zunächst, daß in jeder einzelnen R.G. einzählige Schraubenachsen, also Translationen vorkommen müssen.

Es ist daher zweckmäßig, die Bedeutung dieser Gittersymmetrieelemente, welche in jedem Diskontinuum auftreten müssen, gesondert zu diskutieren und dann erst die Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente zu betrachten.

A. Die Raumgitterstruktur der Kristalle und ihre experimentelle Prüfung.

Aus der geforderten anisotropen homogenen und diskontinuierlichen Verteilung der Partikel im Raum folgt zunächst geometrisch die Raumgitterstruktur der Kristalle. In jeder Raumrichtung gibt es eine bestimmte Translationsperiode, nach welcher sich alle Konfigurationen der Partikel im Gitter wiederholen. Nach (1) sind diese Translationsperioden mit den kürzesten Translationsperioden e, f, g durch die Vektorgleichung

$$t = Ue + Vf + Wg$$

verknüpft, wobei U, V, W ganze Zahlen sind.

Experimentell lassen sich diese Vorstellungen mit Hilfe der v. Laueschen Entdeckung der Röntgeninterferenzen streng prüfen.

Die Translationsperiode in einer bestimmten Raumrichtung gibt sich am deutlichsten in den Röntgendiagrammen zu erkennen, welche die Drehung des Kristallsplitters um die betreffende Raumrichtung und Durchleuchtung mit parallelem monochromatischen Licht auftreten[1]). Die Interferenzen sind auf einer Parallelschar von Schichtlinien angeordnet, aus deren Abstand die reziproke Translationsperiode in Richtung der Drehachse direkt abgelesen werden kann; die einzelnen Schichtlinien kontrollieren sich dabei gegenseitig.

Die Gleichung (1) läßt sich nun experimentell beliebig scharf prüfen, indem man beliebig viele Translationsperioden röntgenographisch vermißt und mit den nach Gleichung (1) aus dreien derselben berechneten[2]) vergleicht. Eine zweite experimentelle Prüfung ergibt sich daraus, daß die in den Achsenrichtungen gemessenen Translationsperioden mit den makroskopisch bestimmten Achsenverhältnissen in Einklang stehen müssen.

Schließlich ergibt sich noch eine dritte Möglichkeit experimenteller Prüfung, indem man berücksichtigt, daß der Kristall einerseits als Multiplum der chemischen Bruttoformel[3]), andererseits als periodische Wiederholung des Elementarkörpers gedacht werden kann.

---

[1]) Polanyi, M.: Naturwissensch. Bd. 8, S. 337. 1921; Z. Physik Bd. 7, S. 149. 1921. — M. Polanyi und K. Weissenberg: Z. Physik Bd. 9, S. 123. 1921.

[2]) Die kürzesten Translationsperioden sind im Gitter leicht auffindbar, da sie stets $\parallel$ den Kristallachsen oder $\parallel$ den Raum- oder Flächendiagonalen des Elementarkörpers liegen müssen.

[3]) Als chemische Bruttoformel wird das Ergebnis der qualitativen und quantitativen Elementaranalyse bezeichnet, so zwar, daß die qualitative Elementaranalyse die chemisch verschiedenen Atomarten und die quantitative ihre prozentuelle Zusammensetzung feststellt. Gemäß dem Daltonschen Gesetz der multiplen Proportion hat die chemische Bruttoformel stets die Form $(A_\alpha B_\beta \ldots N_\nu)$, wobei $A, B \ldots N$ die chemisch ver-

Digitized by Google

Es gilt dann nach Bragg:

$$V_E \cdot s = n \frac{M(\text{chem. Br.})}{L} \tag{19}$$

wobei

V_E	das Volumen des Elementarkörpers,
M (chem. Br.)	das Formelgewicht der Bruttoformel,
s	das spezifische Gewicht des Kristalls,
L	die Loschmidtsche Zahl und
n	eine ganze Zahl

bedeutet.

Löst man (19) nach n auf, so ergibt sich:

$$n = \frac{V_E \cdot s \cdot L}{M(\text{chem. Br})}. \tag{20}$$

Die Ganzzahligkeit von n läßt sich nun experimentell prüfen, da auf der rechten Seite der Gleichung nur experimentell meßbare Größen stehen.

Die oben angeführten drei Prüfungen des Bravaisgitters sind an einem großen experimentellen Material durchgeführt worden und haben die Theorie für alle reinen Kristalle vollauf bestätigt; es ist bei reinen Kristallen kein Experiment bekannt, welches im Gegensatz dazu steht.

Wir wollen nunmehr das Bravaisgitter und damit die Translationsperioden als experimentell gesichert ansehen und nach ihrer physikalischen Bedeutung fragen.

Die physikalische Bedeutung der Translationsperioden gibt sich

a) in den Röntgendiagrammen,

b) in den makroskopischen Achsenverhältnissen

zu erkennen.

Um auch für die durch (20) definierte Zahl n und damit für den materiellen Inhalt des Elementarkörpers eine physiologische Deutung zu erhalten, müssen wir genauer auf die Raumgruppentheorie eingehen.

Die einzelnen materiellen Partikel können nämlich gemäß dieser Theorie nicht willkürlich noch statistisch im Elementarkörper verteilt sein, sondern müssen so liegen, daß die makroskopisch beobachtbare Kristallsymmetrie, also die Symmetrie des Scheinkontinuums, als Folge der Symmetrie des Diskontinuums, also der Symmetrie der Atomlagen im Gitter, erscheint.

Die Atomlagen im Gitter müssen also allen Gittersymmetrieelementen, welche die betreffende Raumgruppe vorschreibt, entsprechen.

Die experimentelle Prüfung dieser Folgerung läßt die physikalische Bedeutung der Gesamtheit der Gittersymmetrieelemente für die Beschreibung der Atomlagen im Kristall und für die Deutung der Röntgendiagramme erkennen.

B. Symmetrie der Atomlagen im Gitter.

Aus den Lagen der Atome im Gitter läßt sich die Intensitätsverteilung im Röntgendiagramm berechnen und insbesondere mit Hilfe des Strukturfaktors zeigen, daß bestimmte Interferenzen im Diagramm fehlen müssen, wenn die Anordnung der Beugungszentren im Elementarkörper

---

schiedenen Atomarten und $\alpha\,\beta \ldots \nu$ ganze Zahlen bezeichnen; durch die chemische Bruttoformel ist lediglich die prozentische Zusammensetzung, aber nicht die Größe des Moleküls gegeben, so wird z. B. Benzol C_6H_6 und Azetylen C_2H_2 derselben chemischen Bruttoformel CH zugeordnet.

Digitized by Google

den Symmetrieanforderungen aller Gittersymmetrieelemente der R.G. entspricht. Diese systematischen Auslöschungen sind in den Haupttab. XI und XII, Niggli, l. c. S. 492ff., zusammengestellt und bilden die Grundlage der Raumgruppenbestimmung.

Die Röntgendiagramme zeigen nun in der Tat diese systematischen Auslöschungen[1]) und bestätigen so die physikalische Bedeutung der Gittersymmetrieelemente bezüglich der Atomlagen. Bei ungeordneter Lage der Beugungszentren im Gitter wäre das Fehlen dieser Interferenzen in den Röntgendiagrammen unverständlich.

Auch quantitativ können die für das Diskontinuum geforderten Symmetrien der Atomlagen geprüft werden, indem bei symmetrischer Lage der Atome im Diskontinuum das nach Gleichung (20) bestimmte n nicht eine beliebige ganze Zahl sein darf, sondern den durch die R.G. bestimmten Einschränkungen unterliegen muß.

Denken wir uns nämlich die Gesamtheit der durch eine bestimmte R.G. gegebenen Gittersymmetrieelemente räumlich explizite gezeichnet und legen dann ein Atom A relativ zu ihnen fest, so wird es durch sie kaleidoskopartig vervielfältigt. Die Anzahl der so im Elementarkörper erzeugten strukturell gleichwertigen Atomlagen wurde die Zähligkeit der Atomlage A genannt[2]).

Zur Ableitung der quantitativen Beziehungen haben wir zu berücksichtigen, daß der materielle Inhalt J_E des Elementarkörpers einerseits ein Multiplum der chemischen Bruttoformel und andererseits als Summe der strukturell im Diskontinuum verschiedenen Atome geschrieben werden kann, wobei in der Summe jedes Atom mit seiner Zähligkeit zu multiplizieren ist[3]); die Elimination von J_E ergibt die gesuchte Beziehung zwischen der Anzahl n der chemischen Bruttoformeln im Elementarkörper und den in der R.G. zulässigen Zähligkeiten für Atomlagen.

Bezeichnet man die chemisch verschiedenen Atome mit $A^{(k)}$ und ihre kleinsten ganzen Verhältniszahlen in der chemischen Bruttoformel mit a_k (wobei $k = 1, 2 \ldots k \ldots \mu$ ist), so ist die chemische Bruttoformel der kristallisierenden Substanz in der Form

$$(\text{chem. Br.}) = \sum_{k=1}^{k=\mu} a_k A^{(k)} \tag{21}$$

gegeben.

Der materielle Inhalt J_E des Elementarkörpers ist dann gemäß (3) ein Multiplum der chemischen Bruttoformel, also

$$J_E = n \sum_{k=1}^{k=\mu} a_k A^{(k)} \tag{22}$$

gegeben. Andererseits ist aber der materielle Inhalt des Elementarkörpers gleich der Summe aller strukturell verschiedenen Atomarten, wobei jede Atomart noch mit ihrer Zähligkeit zu multiplizieren ist. Wir berücksichtigen nun, daß chemisch identische Atome auch strukturell

---

[1]) Vgl. z. B. die Strukturen von C Diamant, Zn, Sn, $CO(NH_2)_2$ usw., wo diese besonders sicher nachgewiesen wurden.

[2]) Die vierte Haupttabelle P. Niggli, l. c., S. 404 ff., stellt die in jeder Raumgruppe zulässigen Zähligkeiten zusammen, sie ist der Übersicht wegen am Schluß der Arbeit wiedergegeben.

[3]) Der Beweis kann folgendermaßen gegeben werden: Der Elementarkörper muß von jeder strukturell verschiedenen Atomart mindestens ein Atom enthalten, da der Kristall ja nur eine translatorische Wiederholung des Elementarkörpers darstellt, gemäß der Definition der Zähligkeit enthält aber ferner der Elementarkörper von jeder strukturell verschiedenen Atomart so viel, als ihre Zähligkeit angibt, damit ist aber der obige Satz bewiesen.

Digitized by Google

verschieden sein können, und unterscheiden demnach die strukturell verschiedenen Atome $A_s^{(k)}$ derselben chemischen Atomart $A^{(k)}$ durch ihren unteren Index s; wir bezeichnen ferner die Zähligkeit von $A_s^{(k)}$ mit $n_s^{(k)}$, wobei s die Werte $1, 2, \ldots s \ldots w_k$ annehmen kann.

Der materielle Inhalt des Elementarkörpers kann dann allgemein in Form der Gleichung

$$J_E = \sum_{s=1}^{s=w_k} \sum_{k=1}^{k=\mu} n_s^{(k)} A_s^{(k)} \tag{23}$$

geschrieben werden.

Um nun (22) und (23) miteinander in Beziehung zu setzen, müssen wir in (23) wieder den Unterschied zwischen chemisch identischen, aber strukturell verschiedenen Atomen vernachlässigen, also

$$A^{(k)} = A_1^{(k)} \ldots = A_s^{(k)} \ldots = A_{wk}^{(k)}$$

setzen, dann geht (23) in die Form

$$J_E = \sum_{k=1}^{k=\mu} N_k A^{(k)} \tag{24}$$

über, wobei

$$N_k = \sum_{s=1}^{s=w_k} n_s^{(k)} \tag{25}$$

ist.

Bezeichnet nun $T(N_k)$ den größten gemeinsamen Teiler der N_k, so kann man in (24) diesen vor die Summe nehmen, also

$$J_E = T(N_k) \sum_{k=1}^{k=\mu} \frac{N_k}{T(N_k)} \cdot A^{(k)} . \tag{26}$$

Der Vergleich von (22) mit (26) gibt nun direkt die gesuchten Beziehungen

$$a_k = \frac{N_k}{T(N_k)} \tag{27}$$

und daher

$$n = T(N_k) . \tag{28}$$

Will man die Gleichung (28) experimentell prüfen, so ist es zweckmäßig, ihr noch eine andere Form zu geben, welche die Beziehungen zwischen den Zähligkeiten $n_s^{(k)}$, welche in einer R.G. zulässig sind, berücksichtigt.

Wir benutzen dazu den folgenden Hilfssatz (29), der in allen R.G. mit Ausnahme von T^5, T_d^6, O_8 und O_h^{10} gilt[1]): Jede Zähligkeit n_s einer R.G. ist ein ganzes Multiplum der kleinsten in R.G. zulässigen Zähligkeit $n_{\text{R.G.}}(\min)$ oder in Formeln

$$n_s = c_s \cdot n_{\text{R.G.}}(\min) \text{ für R.G.} \neq T^5,\ T_d^6,\ O^8 \text{ und } O_h^{10} . \tag{29}$$

Aus (29) folgt nun direkt, daß alle $n_s^{(k)}$ und somit auch alle N_k, sowie ihr gemeinsamer Teiler $T(N_k)$ durch $n_{\text{R.G.}}(\min)$ teilbar sein müssen.

---

[1]) Ein strenger Beweis dieses Hilfssatzes wurde explizite erbracht, in dem für jede der 230 R.G. mit Ausnahme der 4 obengenannten, alle Zähligkeiten n_s als ganze Multipla der jeweils kleinsten Zähligkeit $n_{\text{R.G.}}^{(\min)}$ dargestellt wurden; diese Beweisführung kann deshalb als streng angesehen werden, weil es in jeder R.G. nur eine endliche Anzahl von n_s gibt, also die explizite Durchführung in endlich vielen Schnitten möglich ist. Die Niggli-Tabelle (S. 404), in welcher alle Zähligkeiten n_s zusammengestellt sind, kann zu dieser Beweisführung benutzt werden. Es läßt sich auch umgekehrt die Gleichung für jede R.G. an Hand dieser Tabelle leicht verifizieren. Eine direkte Beweisführung aus den allgemeinen Sätzen, welche ja der Tabelle zugrunde liegen, ist sehr umfangreich und umständlich.

Digitized by Google

In Formeln läßt sich dieser Sachverhalt folgendermaßen schreiben: Aus (29) folgt zunächst unter derselben Einschränkung:

$$n_s^{(k)} = C_s^{(k)} \cdot n_{\text{R.G.}}^{(\min)} \tag{30}$$

wobei die $C_s^{(k)}$ ganze Zahlen sind, wobei (30) eingesetzt in (25) ergibt

$$N_k = \sum_{s=1}^{s=w_k} C_s^{(k)} \cdot n_{\text{R.G.}}(\min),$$

somit

$$N_k = C_k \cdot n_{\text{R.G.}}(\min), \tag{31}$$

wobei

$$C_{(k)} = \sum_{s=1}^{s=w_k} C_s^{(k)} \tag{32}$$

eine ganze Zahl ist und schließlich aus (31)

$$T(N_k) = n_{\text{R.G.}}(\min) \cdot T(C_k), \tag{33}$$

wobei $T(C_k)$ den größten gemeinsamen Teiler der C_k bezeichnet.

Die Gleichungen (27) und (28) gehen unter Berücksichtigung von (31) und (33) über in

$$a_k = \frac{C_k}{T(C_k)} \text{ für R.G.} \neq T^5,\ T_d^6,\ O^8 \text{ und } O_h^{10} \tag{34}$$

und

$$n = n_{\text{R.G.}}(\min) \cdot T(C_k) \text{ für R.G.} \neq T^5,\ T_d^6,\ O^8 \text{ und } O_h^{10}, \tag{35}$$

wobei C_k und $T(C_k)$ ganze Zahlen sind, welche durch die Gleichungen (32) und (31) gegeben sind.

Die Gleichung (33) läßt sich nun experimentell folgendermaßen nachprüfen:

Die Symmetrie des Diskontinuums, also die R.G. des Kristalls, läßt sich, wie oben erwähnt, aus den systematischen Auslöschungen gewisser Interferenzen im Röntgendiagramm gemäß der Niggli-Tabelle S. 492 und S. 493 bestimmen und durch die so bestimmte R.G. ist gemäß der Niggli-Tabelle S. 404 das $n_{\text{R.G.}}(\min)$ gegeben.

Andererseits läßt sich, nach (20) aus dem Volumen des Elementarkörpers V_E, der Dichte des Kristalls s und dem Formelgewicht der chemischen Bruttoformel, das n berechnen.

Gemäß (35) muß nun dieses n nicht nur eine ganze Zahl, sondern ein ganzes Multiplum von $n_{\text{R.G.}}(\min)$ sein, und dies kann experimentell geprüft werden. Die Prüfung des gesamten experimentellen Materials ergibt nun nicht nur eine quantitative Bestätigung von (35), sondern liefert auch einen Hinweis auf einen besonders einfachen Zusammenhang zwischen n_k und $n_{\text{R.G.}}(\min)$.

Die Tab. I, II und III geben einen Überblick über das gesamte experimentelle Material[1]) und zeigen, daß der in der letzten Spalte der Tabellen angegebene Quotient eine ganze Zahl ist; damit ist die Gleichung (35) an dem gesamten experimentellen Material quantitativ bestätigt.

---

[1]) Das experimentelle Material ist der Zusammenstellung von P. P. Ewald: Kristalle und Röntgenstrahlen, entnommen, ebendort ausführlicher Literaturnachweis; in Tab. III ist auch unter 3 und 4 experimentelles Material benutzt, welches einer unveröffentlichten Arbeit von H. Mark entstammt, und ich möchte auch an dieser Stelle ihm bestens für die Überlassung dieses Minerals danken.

Digitized by Google

Tabelle I. Elemente.

Element	Kristallsystem	Gefunden n	Berechnet $n_{R.G.}$(min)	$n : n_{R.G.}$ (min)
Al, Ca, Fe_γ, Co_β, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ce_β, Jr, Pt, Au, Pb, Th	kubisch (allseitig flächenzentrierter Elementarkörper) Typus: Al	4	4	1
C_D, Si, Ge, Sn_α	kubisch (allseitig flächenzentrierter Elementarkörper) Typus: C_D	8	8	1
Li, Na, K, Fe_α, Fe_β, Fe_δ, Cr, Mo, W, Ta, V	kubisch (raumzentrierter Elementarkörper) Typus: Fe_α	2	2	1
Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce_α, Co_α, Ru, Os	hexagonal (dichteste Kugelpackung) Typus: Zn	2	2	1
Jn, Sn_β	tetragonal eigener Typus	2 4	2 4	1
Sb, Bi	trigonal rhomboedrisch Typus: Bi	2	1	2
S_α	rhombisch, eigener Typus	128	118	16

Tabelle II. Anorganische Verbindungen.

Kristall	Kristallsystem und Gittertyp	Anzahl der chem. Mol. im Elem.-Körper gefunden n	Berechnet $n_{R.G.}^{(min)}$	$n : n_{R.G.}^{(min)}$
LiF, LiCl, LiBr, LiJ, NaF, NaCl, NaBr, NaJ, KF, KCl, KBr, KJ, RbF, RbCl, RbBr, RbJ, LiH, CsF, $(NH_4)Cl^1)$, $(NH_4)Br^1)$, $(NH_4)J^1)$, AgCl, AgBr, MgO, BeO, CaO, SrO, BrO, CdO, NiO, PbS, CaSe, SrSe, BaSe	kubisch (flächenzentriert) Typus: NaCl	4	4	1
CsCl, CsBr, TlCl, $(NH_4)Cl^2)$, $(NH_4)Br^2)$, $(NH_4)J^2)$	kubisch (einf. primitiv) Typus: CsCl	1	1	1
AgJ, CuCl, CaBr, CuJ, ZnS	kubisch (flächenzentr.) Typus: ZnS (Zinkblende)	4	4	1
$CaCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $NaNO_3$	rhomboedrisch, Typus: $CaCO_3$	2	2	1
$Ag_2[MoO_4]$, $K_2[Zn(CN)_4]$, $K_2Cd(CN)_4]$, $K_2[Hg(CN)_4]$, $F_2[FeO_4]$, $Al_2[MgO_4]$	kubisch (allseit. flächenzentr.) Typus: $Ag_2[MoO_4]$	8	8	1
$ZrSiO_4$, YPO_4	tetragonal, Typus: $ZrSiO_4$	8	8	1

[1]) Bei hoher Temperatur. [2]) Bei niederer Temperatur.

Digitized by Google

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Kristall	Kristallsystem und Gittertyp	Anzahl der chem. Mol. im Elem.-Körper gefunden n	Berechnet $n_{R.G.}^{(min)}$	$n : n_{R.G.}^{(min)}$
ZnS (Wurzit), CdS, ZnO, AgJ	hexagonal, Typus: ZnS (Wurzit)	2	2	1
CaF_2, BaF_2	kubisch (flächenzentr.,) Typus: CaF_2	4	4	1
Ca_2O, Ag_2O	kubisch (einf. prim.), Typus: Cu_2O	2	2	1
FeS_2, MnS_2	kubisch (flächenzentr.), Typus: FeS_2	4	4	1
TiO_2 (Rutil), SnO_2	tetragonal, Typus: TiO_2 (Rutil)	2	2	1
TiO_2 (Anatas)	tetragonal (alls. flächenzentr.) Typus: TiO_2 (Anatas)	8	8	1
$K_2[PtCl_6]$, $K_2[SnCl_6]$, $Rb_2[PdBr_6]$, $(NH_4)_2[PlCl_6]$, $(NH_4)_2[SnCl_6]$, $Cl_2[Ni(NH_3)_6]$, $Br_2[Ni(NH_3)_6]$, $J_2[Ni(NH_3)_6]$, $(NH_4)_2[SiF_6]$	kubisch (alls. flächenzentr.) Typus: $K_2[PtCl_6]$	4	4	1
$Pb(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$	kubisch (einf. primitiv), Typus: $Ca(NO_3)_2$	4	4	1
SnJ_4	kubisch (einf. prim.), Typus: SnJ_4	1	1	1
$NaClO_3$, $NaBrO_3$	kubisch (einf. prim.), Typus: $NaClO_3$	4	4	1
$Mn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$	trigonal (rhomboedr.), Typus: $Mn(OH)_2$	1	1	1
$K_2[PtCl_4]$, $K_2[PdCl_4]$, $(NH_4)_2[PdCl_4]$	tetragonal, Typus: $K_2[PtCl_4]$	1	1	1

Darüber hinaus weist aber das in den Tabellen aufgeführte experimentelle Material noch auf eine besonders einfache Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau hin, welche sich darin ausdrückt, daß der genannte Quotient fast bei allen untersuchten Kristallen gleich 1, also n gleich $n_{R.G.}(min)$ ist; nur bei (*S*, *Bi*, *As*), ferner Azetaldehydammoniak und einigen Substanzen, bei welchen auch in Dampf und Lösung Polymerisationen bekannt sind, ist der Quotient größer als 1.

Tabelle III. Organische Kristalle.

Name	n	$n_{R.G.}^{(min)}$	$n : n_{R.G.}^{(min)}$
1. Hexamethylentetramin	2	2	1
2. Pentaerythrit	2	2	1
3. Harnstoff	2	2	1
4. Monomethylharnstoff	4	4	1
5. Dimethylharnstoff	2	2	1
6. Oxalsäure (wasserfrei).	4	4	1
7. Anthrazen	2	2	1
8. Naphthalin	2	2	1
9. Rohrzucker	2	2	1
10. Weinsäure	2	2	1
11. Hexachlorbenzol	2	2	1
12. Tetrabromkohlenstoff (kub.)	1	1	1
13. Metaldehyd	8	2	4
14. Azetaldehydammoniak	6	1	6

Digitized by Google

Die Theorie dieses einfachen, zunächst empirisch gegebenen Gesetzes wird in den nächsten Mitteilungen gegeben[1]).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft und der van't-Hoff-Stiftung bin ich für die zur Durchführung der Arbeiten bewilligten Mittel zu besonderem Danke verpflichtet.

II. Mitteilung.

Atomgruppen im Kristall und ihre physikalische Bedeutung.

In dieser Mitteilung sollen in strenger Form die rechnerischen und geometrischen Grundlagen für eine quantitative Theorie des Kristallbaus abgeleitet werden.

Die grundlegende Problemstellung sowie die ersten quantitativen Beziehungen sind von W. Nernst[2]) gegeben worden und gründen sich auf die spezifischen Wärmen der Kristalle bei tiefen Temperaturen.

Die v. Lauesche Entdeckung der Röntgeninterferenzen ermöglichte die Sammlung eines quantitativen experimentellen Materials auf Grund röntgenographischer Strukturbestimmungen. Diese wurden insbesondere von G. Aminoff, v. Arkel, W. H. und W. L. Bragg, W. P. Davey, P. Debye, R. G. Dickinson, P. P. Ewald, W. Gerlach, R. Glocker, R. Gross, R. O. Herzog, A. W. Hull, W. Jahnke, G. Phragmen, M. Polanyi, E. Posniak, P. Niggli, W. Mckeehan, H. Mark, F. Rinne, P. Scherrer, E. Schiebold, L. Vegard, K. Weissenberg, A. Westgreen, R. W. G. Wyckoff[3]) mit größter Genauigkeit durchgeführt, und zum Teil wurden von den Verfassern für die einzelnen untersuchten Kristalle bestimmte Auffassungen des Kristallbaus vorgeschlagen.

Parallel mit der experimentellen Entwicklung wurde auch die Theorie des Kristallbaus gefördert[4]). W. Kossel eröffnete das Verständnis der Ionengitter, indem er auf die alte elek-

[1]) Die hier wiedergegebenen Tabellen scheinen eine Bestätigung der Shearerschen Regel zu sein, wonach der Elementarkörper eines Kristalls nur die Mindestzahl chemischer Moleküle enthält, welche nach Shearer als Quotient aus den Zähligkeiten einer unsymmetrischen Partikel in der Kristallklasse und im chemischen Molekül berechnet werden kann; dies ist jedoch keineswegs der Fall, denn die in diesen Tabellen aufgeführte Zahl $n_{R.G.}^{(min)}$ ist lediglich durch die Symmetrie des Kristalls (Raumgruppe) eindeutig bestimmt, während die Berechnung der Shearerschen Quotienten die Kenntnis der Molekülsymmetrie voraussetzt; für die Elemente und die meisten anorganischen Salze läßt sich der Shearersche Quotient wegen Unkenntnis der Molekülsymmetrie überhaupt nicht berechnen, und da außerdem die Zähligkeit der unsymmetrischen Partikel in einer Kristallklasse nur bis auf einige Alternativen (je nach der Zentrierung des Elementarkörpers) angegeben werden kann, so ist auch bei Kenntnis der Molekularsymmetrie die Berechnung der Shearerschen Quotienten nicht eindeutig. Unter Berücksichtigung dieser Umstände scheint die quantitative Formulierung der Shearerschen Regel nicht in der Lage, die experimentellen Befunde aufzuklären; nicht der Shearersche Quotient, sondern die kleinste in der Raumgruppe zulässige Zähligkeit allein scheint für die Anzahl der chemischen Moleküle im Elementarkörper maßgebend zu sein; eine genauere Formulierung dieser Regel wird erst in der dritten Mitteilung gegeben werden.

[2]) Nernst, W.: Göttinger Vorträge (S. 63ff. Leipzig: B. G. Teubner 1914); vgl. auch Nernst u. Lindemann: Sitz.-Ber. der Berliner Akademie 1912.

[3]) Zum genauen Literaturnachweis vgl. P. P. Ewald: Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin: Julius Springer 1923.

[4]) Da das Problem des Kristallbaus bereits Gegenstand sehr vieler Arbeiten geworden ist, würde eine historische Darstellung sehr umfangreich werden; das nachfolgend angegebene Literaturverzeichnis ist nicht vollständig und wir beschränken uns darauf, nur diejenigen Arbeiten zu skizzieren, welche das speziell hier erörterte Problem unmittelbar gefördert haben; so konnten leider auch die wichtigen Arbeiten von P. v. Groth u. a. hier nicht diskutiert werden. . .

Digitized by Google

trische Theorie der chemischen Kräfte von Berzelius (1819) in Verbindung mit der Ionentheorie von Arrhenius (1887) zurückgriff und eine große Reihe von Eigenschaften von Ionengittern unter der Annahme starrer Ionen ableitete.

An diese Grundvorstellung schließen sich zunächst zwei Entwicklungsreihen an, die den Aufbau und die Eigenschaften der Ionengitter systematisch aufklären.

Die eine Entwicklungsreihe versucht die physikalischen Eigenschaften von Kristallen einfacher chemischer Zusammensetzung quantitativ aus schrittweise verfeinerten Annahmen über die Natur der Ionen abzuleiten. M. Born hat diesen Weg konsequent verfolgt und insbesondere die thermodynamischen, optischen und elastischen Eigenschaften der Kristalle berechnet. Eine sehr fruchtbare Vorstellung über die Deformation der Ionen bei ihrer Vereinigung zum Molekül oder Kristall verdanken wir F. Haber. A. Reis hat hieraus für den Kristallbau der festen Halogenwasserstoffe wichtige Konsequenzen ableiten können.

In systematischer Weise wurde der Einfluß der Deformation der Ionen bei der Kristallisation insbesondere von M. Born, K. Fajans, J. A. Wasastjerna, W. Heisenberg, J. Meisenheimer, ferner von H. Beutler, W. Frankenburger, A. Holstamm, G. Joos und A. Scott studiert[1]).

Die zweite Entwicklungsreihe versucht den Kristallbau aus den chemischen Erfahrungen, insbesondere aus den Wernerschen Vorstellungen über Koordinations- und Molekülverbindungen, zu verstehen.

Hier hat P. Pfeifer[2]) in einer Reihe von Arbeiten die Fruchtbarkeit solcher Überlegungen dargetan. Für organische Kristalle sind diese Probleme insbesondere von W. H. und W. L. Bragg[3]), R. O. Herzog, M. Polanyi, H. Mark und K. Weissenberg studiert worden.

Die beiden genannten Reihen von Arbeiten beschäftigen sich nur mit solchen Substanzen, welche als Ionenverbindungen angesehen werden können; man bezeichnet sie im Anschluß an W. Nernst dualistisch oder im Anschluß an R. Abegg als heteropolar und stellt ihnen die unitarischen bzw. homöopolaren Verbindungen gegenüber[4]). Die Unterscheidung dieser beiden extremen Typen chemischer Verbindungen erweist sich trotz mancher offenkundiger Schwäche, die insbesondere in der Undefiniertheit der homöopolaren Bindung ihren Grund hat, als äußerst fruchtbar.

A. Reis[5]) hat im Anschluß an die Arbeiten von W. Nernst und F. Haber diese Unterscheidung an die Spitze seiner Überlegungen gestellt und gelangt durch sie als erster zu einem systematischen Überblick, welcher die wichtigsten Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und Kohäsionseigenschaften der Kristalle prägnant und qualitativ in Übereinstimmung mit der Erfahrung zum Ausdruck bringt.

Die genannten Arbeiten von A. Reis enthalten aber auch quantitative Ansätze zur Behandlung des Kristallbaus, welche auf Grund weniger plausibler Hypothesen eine Verknüpfung der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle mit den physikalisch-chemischen Erfahrungen herstellen und zu einer eindeutigen Definition der „Kristallmoleküle" und „Kristallradikale" im Gitter führen.

---

[1]) Bezüglich Literaturnachweis vgl. K. Fajans: Zeitschr. f. Krist. Bd. 61, S. 47 ff. 1925.

[2]) Z. anorgan. Chem. Bd. 92, S. 376 ff. 1915; Bd. 97, S. 161 ff. 1916; Bd. 105, S. 26 ff. 1918; Bd. 112, S. 81 ff. 1920; Bd. 137, S. 275 ff. 1924.

[3]) X-Rays and Crystal-Structure. London, G. Bell & Sons. Proc. Roy. Soc. Bd. 88, S. 277. 1913 und Bd. 89, S. 249. 1914; Phil. Mag. Bd. 28, S. 355. 1914; Bd. 39, S. 647. 1920.

[4]) Vgl. hierzu W. Nernst: Theoretische Chemie.

[5]) Reis, A.: Z. Physik Bd. 1, S. 308. 1920; Bd. 2; vgl. auch Z. Elektrochem. Bd. 26, S. 408. 1920.

Digitized by Google

Aber nicht nur von physikalisch und physikalisch-chemischer Seite, sondern vor allem von geometrischer Seite wurde das Problem des Kristallbaus vielfach bearbeitet.

Gestützt auf die Vorarbeiten von Hauy, Bravais, L. Sohncke u. a. hat A. Schoenflies[1]) den Grundstein zu der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle geliefert. Die von ihm erstmalig abgeleitete vollständige Systematik aller Symmetriemöglichkeiten homogener Diskontinua und die Tabellen für alle im homogenen Diskontinuum zulässigen Atomlagen bilden die Grundlage aller experimentellen Strukturbestimmungen und geometrischen Überlegungen über den Kristallbau.

P. Niggli[2]) hat dann wohl als erster auf die physikalische Bedeutung bestimmter geometrisch ausgezeichneter Atomgruppen im Gitter hingewiesen und einige spezielle Beispiele diskutiert. F. Rinne entwickelte allgemeine Gesichtspunkte für eine Feinbaulehre, und schließlich hat A. Reis, wie oben erwähnt, durch Einführung bestimmter Hypothesen eine Präzisierung und Systematik des ganzen Gebietes geben können.

Eine neue Anwendungsmöglichkeit der geometrischen Strukturtheorie zeigte M. Polanyi[3]) am Beispiel der Zellulose, indem er durch röntgenographische Gitterbestimmung, unter Anwendung der geometrischen Strukturtheorie, eine unbekannte chemische Strukturformel bis auf wenige Alternativen festlegen konnte.

Die nachfolgend mitgeteilten Überlegungen sollen nun dazu dienen, frei von jeder Hypothese, also in strenger Form, lediglich aus der geometrischen Strukturtheorie eine Systematik abzuleiten, welche bezüglich der für den Kristallbau physikalisch maßgebenden dynamischen „Baugruppen" des Kristalls dieselbe Vollständigkeit beansprucht, wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle selbst.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß zunächst der Begriff von Punkt- und Atomgruppen im homogenen Diskontinuum in strenger Form eingeführt und ihre Symmetriemöglichkeiten sowie ihre quantitative Zusammensetzung erschöpfend dargestellt wird.

Sodann wird der Beweis geführt, daß jede Atommenge im Gitter im dynamischen Sinne als Baugruppe des Kristalls angesehen werden kann.

Die abgeleitete Systematik der Atomgruppen beansprucht somit bezüglich der im Kristall dynamisch definierten Baugruppen dieselbe Vollständigkeit wie die Systematik der 230 Raumsysteme für die Kristalle selbst.

Die praktische Bedeutung dieser Systematik hat sich insbesondere nach drei Richtungen hin bewährt, und zwar gestattet sie erstens: das vorhandene experimentelle Material an Strukturbestimmungen einheitlich systematisch zu ordnen, in strenger Form alle Alternativen des dynamischen Aufbaus zu diskutieren und auf diese Weise die „Kristallmoleküle" und „Kristallradikale" für jeden Kristall zu bestimmen.

Zweitens: stellt sie ein fruchtbares heuristisches Prinzip dar, um die Zusammenhänge von chemischer Konstitution und Kristallbau (Habitus und Kohäsionskräfte) zu finden und die Bauprinzipien klarzulegen. Drittens lassen sich eine große Anzahl sehr scharfer Struktureinschränkungen angeben. Über diese Folgerungen aus den hier entwickelten Grundlagen soll in den nächsten Mitteilungen berichtet werden.

---

[1]) Schoenflies, A.: Kristallsysteme und Kristallstruktur (Leipzig 1891); vgl. Neuauflage, ebenda ausführlicher Literaturnachweis.

[2]) Niggli, P.: Z. anorgan. Chemie Bd. 110, S. 55ff. 1919; vgl. auch derselbe, Z. Kristall. Bd. 56, S. 12ff. und 167ff. 1921; Z. Kristall. Bd. 60, S. 249 ff. 1924; Geom. Krist. d. Diskontinuums, S. 424ff. Leipzig: Bornträger 1919; Lehrbuch d. Mineralogie Berlin: Bornträger 1924.

[3]) Polanyi, M.: Naturwissensch. Bd. 10, S. 411. 1922.

Digitized by Google

Die Arbeit ist in zwei Hauptteile und einem Anhang gegliedert.

Im ersten Hauptteil wird der Begriff der Partikelgruppen eingeführt, ihre vollständige Systematik entwickelt und Tabellen angegeben, welche gestatten, alle in einem Gitter möglichen Atomgruppen direkt abzulesen.

Im zweiten Hauptteil wird in strenger Form der Nachweis dafür erbracht, daß die im ersten Hauptteil entwickelte Systematik aller Atomgruppen im Gitter für die im Kristall möglichen Baugruppen dieselbe Vollständigkeit beansprucht, wie die Systematik der 230 R.G. für die Kristalle selbst. Als Baugruppen werden dabei alle Atomkomplexe im Kristall betrachtet, welche die Eigenschaft haben, daß jedes Atom einer Baugruppe an die übrigen Atome derselben Baugruppe durch stärkere Kräfte gebunden ist, als an alle anderen Atome im Kristall. Die im ersten Hauptteil entwickelte Systematik gibt somit die geometrische und rechnerische Grundlage für eine quantitative und strenge Theorie des Kristallbaus, welche in den nachfolgenden Mitteilungen entwickelt werden soll.

Im Anhang sind schließlich einige Beweise und Anmerkungen zusammengestellt, welche die Darstellung der Systematik zu sehr belästen würden.

1. Hauptteil.

In der ersten Mitteilung wurden die Punkt- und Atomlagen im Diskontinuum diskutiert und die Systematik ihrer Symmetriegruppen entwickelt.

Wir wollen nun dazu übergehen, Punkt- und Atommengen im Diskontinuum zu betrachten und die Systematik ihrer Symmetriegruppen zu entwickeln.

Der Gedankengang läßt sich am einfachsten an Hand des nachfolgenden Inhaltsverzeichnisses überblicken.

Inhaltsverzeichnis des 1. Hauptteils.

§ 1. Definition, Transformationseigenschaften und eindeutige Zuordnung der Partikelgruppen zu den Symmetriegruppen des Diskontinuums 425
§ 2. Allgemeine Systematik der Partikel- und Symmetriegruppen im Diskontinuum. 246
§ 3. Spezielle Systematik der Partikel und Symmetriegruppen im Diskontinuum 249
§ 4. Die endlichen Partikelgruppen P.G.$_{\Sigma_0}$ und ihre vollständige Systematik 250
A. Definition der endlichen P.G.$_{\Sigma_0}$ 250
B. Die vollständige Systematik ihrer Symmetriegruppen Σ_0 (Tab. 5 und 6) 250
C. Die vollständige Systematik der endlichen P.G.$_{\Sigma_0}$ 257
α) Die Systematik der P.G.s (Tab. 7) 260
β) Die Systematik der P.G.$\mathfrak{S}$. 267
γ) Die vollständige Systematik der P.G.$_{\Sigma_0}$ 268
D. Bestimmung aller P.G.$_{\Sigma_0}$ im Diskontinuum einer R.G. 268
E. Rechnerische Bestimmung aller A.G.$_{\Sigma_0}$ im Diskontinuum jeder R.G. 270
F. Geometrische Bestimmung aller A.G.$_{\Sigma_0}$ im Diskontinuum jeder R.G. 274

§ 1. Definition, Transformations-Eigenschaften und eindeutige Zuordnung der Partikelgruppen zu den Deck- und Symmetriegruppen des Diskontinuums.

Wir führen den Begriff Partikelgruppen durch folgende Definition ein:

Eine Partikelmenge M_1 soll im Diskontinuum einer R.G. dann und nur dann eine Partikelgruppe, kurz P.G., genannt werden, wenn jede im Diskontinuum mit M_1 strukturell gleichwertige Partikelmenge M_r alle oder keine Partikel mit M_1 gemeinsam hat. (1)

Digitized by Google

Um die in der Definition (1) geforderte Isoliertheit strukturell gleichwertiger Partikelgruppen im Gitter anschaulich zum Ausdruck zu bringen, werden die Partikelgruppen auch als Inseln bezeichnet.

Beachten wir nun, daß wir alle und nur die im Diskontinuum mit M_1 strukturell gleichwertigen Partikelmengen M_r dadurch aus M_1 ableiten können, daß wir sämtliche Decktransformationen, oder geometrisch gesprochen, sämtliche Symmetrieelemente des Diskontinuums auf M_1 wirken lassen, so folgt aus der Definition (1) der P.G.:

Jede Decktransformation des Diskontinuums führt eine bestimmt gegebene P.G.$_1$ entweder in sich oder in eine P.G.$_r$ über, welche mit P.G.$_1$ keine Partikel gemeinsam hat. (2)

Wir können also die Gesamtheit der Decktransformationen und damit auch die Gesamtheit der Symmetrieelemente eines Diskontinuums bezüglich jeder gegebenen P.G.$_1$ scharf in zwei Kategorien einteilen, so zwar daß in die eine Kategorie alle Decktransformationen des Diskontinuums kommen, welche die P.G.$_1$ nur in sich[1]) überführen, und in die andere Kategorie alle übrigen Decktransformationen des Diskontinuums, welche also die P.G.$_1$ in eine P.G.$_r$ überführen, die mit P.G.$_1$ keine Partikel gemeinsam hat.

Die Decktransformationen der ersten Kategorie, welche also das Diskontinuum und die P.G.$_1$ in sich selbst überführen, bilden eine Gruppe von Transformationen, da jede Kombination von Decktransformationen dieser Kategorie wieder eine Decktransformation dieser Kategorie ergibt.

Die Gesamtheit der Decktransformationen einer P.G.$_1$ bildet somit eine Gruppe, die wir als Deckgruppe der P.G.$_1$ bezeichnen wollen; ihre geometrische Deutung führt auf eine Gruppe von Symmetrieelementen, welche das Diskontinuum und die P.G.$_1$ in sich überführen und Symmetriegruppe der P.G.$_1$ genannt werden soll.

Wir können nun Satz (2) auch folgendermaßen formulieren:

Alle Decktransformationen des Diskontinuums, welche zur Deckgruppe von P.G.$_1$ gehören, führen die P.G.$_1$ nur in sich, und alle übrigen Decktransformationen des Diskontinuums führen die P.G.$_1$ in eine P.G.$_r$ über, welche mit P.G.$_1$ keine Partikel gemeinsam hat. Aus (1) und (2) folgt der Fundamentalsatz für Partikelgruppen: (3)

Die Partikeln je einer Partikelgruppe sind durch keine Decktransformationen des Diskontinuums voneinander zu trennen, oder ausführlicher: (4)

Jede Decktransformation des Diskontinuums, welche eine Partikel einer P.G.$_1$ in eine Partikel derselben P.G.$_1$ überführt, gehört zur Deckgruppe von P.G.$_1$ und führt die ganze P.G.$_1$ in sich, d. h. jede Partikel der P.G.$_1$ in eine Partikel derselben P.G.$_1$ über, und jede Decktransformation des Diskontinuums, welche eine Partikel aus P.G.$_1$ in eine nicht zu P.G.$_1$ gehörige Partikel überführt, muß jede Partikel aus P.G.$_1$ in eine nicht zu P.G.$_1$ gehörige Partikel und somit die ganze P.G.$_1$ in eine P.G.$_r$ überführen, welche mit P.G.$_1$ keine Partikel gemeinsam hat. (5)

§ 2. Allgemeine Systematik der Partikel- und Symmetriegruppen im Diskontinuum.

Da nach den obigen Überlegungen jeder Partikelgruppe im Diskontinuum eindeutig eine Deck- und Symmetriegruppe des Diskontinuums zugeordnet ist, so erhalten wir eine einfache

[1]) D. h. in eine P.G.$_r$, welche mit P.G.$_1$ alle Partikeln gemeinsam hat.

Digitized by Google

Systematik der Partikelgruppen, indem wir die möglichen Deck- und Symmetriegruppen eines Diskontinuums systematisch ordnen und dann die zu jeder Deck- und Symmetriegruppe gehörigen Partikelgruppen aufsuchen. Wir unterscheiden zunächst, je nachdem die Deck- oder Symmetriegruppe 0, 1, 2 oder 3 linear voneinander unabhängige Translationen enthält[1]), die Symmetriegruppen des Diskontinuums in

a) Symmetriegruppen Σ_0,
b) Symmetriegruppen Σ_I,
c) Symmetriegruppen Σ_{II},
d) Symmetriegruppen Σ_{III}.

Entsprechend werden Partikel- bzw. Atomgruppen mit der Symmetriegruppe Σ_0, Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} mit P.G.$_{\Sigma_0}$, P.G.$_{\Sigma_I}$, P.G.$_{\Sigma_{II}}$, P.G.$_{\Sigma_{III}}$ bzw. mit A.G.$_{\Sigma_0}$, A.G.$_{\Sigma_I}$, A.G.$_{\Sigma_{II}}$, A.G.$_{\Sigma_{III}}$ bezeichnet und voneinander unterschieden.

Hiermit ist prinzipiell der Rahmen aufgezeigt, in welchem die allgemeine Systematik der Partikelgruppen durchzuführen ist. Wir wenden uns nun den Atomgruppen zu und wollen zunächst die Bedeutung der 4 Kategorien von Atomgruppen: A.G.$_{\Sigma_0}$, A.G.$_{\Sigma_I}$, A.G.$_{\Sigma_{II}}$, A.G.$_{\Sigma_{III}}$ studieren.

I. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_0}$.

Wir betrachten zunächst alle A.G.$_{\Sigma_0}$, also alle diejenigen Atomgruppen, deren Deckgruppe keine Translation enthält.

Es gilt für diese A.G.$_{\Sigma_0}$:

Die Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_0}$ enthält keine Translation.

Es seien nun A_1 und A_2 zwei translatorisch identische Partikel in A.G.$_{\Sigma_0}$ und t_{12} die Translation, welche A_1 in A_2 überführt, dann muß nach (5) t_{12} zur Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_0}$ gehören; dies ist aber ein Widerspruch zu (6).

Wir erhalten somit den Satz:

> Jede A.G.$_{\Sigma_0}$ kann von translatorisch im Diskontinuum identischen Atomen höchstens je eines enthalten. (7)

Berücksichtigen wir nun, daß es nur endlich viele translatorisch verschiedene Atome im Gitter gibt, und daß der Elementarkörper von jedem derselben mindestens eines enthalten muß, so folgt:

> Jede A.G.$_{\Sigma_0}$ enthält eine endliche Anzahl von Atomen, und ihr materieller Inhalt ist quantitativ immer in dem materiellen Inhalt eines Elementarkörpers enthalten. (7a)

Wir können uns ein Bild von der Größenordnung[2]) der oberen Grenze der A.G.$_{\Sigma_0}$ machen, indem wir berücksichtigen, daß der materielle Inhalt J_E eines Elementarkörpers gemäß der ersten Mitteilung durch die Gleichung

$$J_E = n \text{ (chem. B)} \tag{8}$$

ist; (chem. B) bedeutet hierbei die chemische Bruttoformel der kristallisierenden Substanz und n eine ganze Zahl, die fast nie zwei Zehnerpotenzen übersteigt; dieses J_E stellt also eine obere Grenze für den materiellen Inhalt jeder einzelnen A.G.$_{\Sigma_0}$ dar.

---

[1]) Da im Diskontinuum höchstens drei voneinander linear unabhängige Translationen existieren, so gibt es diese vier und nur diese vier Möglichkeiten.

[2]) Eine wesentlich genauere Abschätzung wird auf S. 272 der II. Mitteilung angegeben.

Digitized by Google

Da somit keine A.G.$_{\Sigma_0}$ das Gewicht eines Elementarkörpers überschreiten kann, so sind die A.G.$_{\Sigma_0}$ stets im Verhältnis zum Kristall verschwindend klein und werden demnach auch als Mikroinseln bezeichnet.

II. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_I}$.

Wir betrachten nun alle Atomgruppen, deren Deckgruppe eine und nur eine Translation enthält.

Es gilt für die A.G.$_{\Sigma_I}$:

Die Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_I}$ enthält eine und nur eine Translation t. (9)

Es sei A_1 ein beliebiges Atom einer A.G.$_{\Sigma_I}$ und $A_2, A_3 \ldots A_K \ldots A_\infty$ die durch Wiederholung von t schrittweise aus A_1 abgeleiteten mit A_1 translatorisch identischen Atome; da t zur Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_I}$ gehört, so ist A_2, welches ja aus A_1 durch t hervorgeht, nach (3) auch ein Atom von A.G.$_{\Sigma_I}$; ist aber A_2 ein Atom von A.G.$_{\Sigma_I}$, so muß auch A_3 ein Atom von A.G.$_{\Sigma_I}$ sein, da ja A.G.$_{\Sigma_I}$ durch t in sich übergehen muß und gleichzeitig A_2 in A_3 übergeht; in gleicher Weise ergibt sich, daß auch $A_4, A_5 \ldots A_K \ldots A_\infty$ zur A.G.$_{\Sigma_I}$ gehören müssen[1]).

Somit ergibt sich:

Jede A.G.$_{\Sigma_I}$ enthält ∞ viele Atome und erstreckt sich in der Translationsrichtung bis ins Unendliche. (10)

Man zeigt leicht, daß für jede in A.G.$_{\Sigma_I}$ enthaltene Mikroinsel A.G.$_{\Sigma_0}$ dasselbe wie für ein einzelnes Atom gelten muß, daß also jede A.G.$_{\Sigma_I}$ als eine ∞-Kette von Mikroinsel A.G.$_{\Sigma_0}$ angesehen werden kann.

Die Inseln A.G.$_{\Sigma_I}$ werden daher auch als Mikroinselketten oder kurz Inselketten bezeichnet.

III. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_{II}}$.

Wir betrachten nun alle Atomgruppen, deren Deckgruppe zwei voneinander unabhängige, d. h. nichtparallele Translationen t_1 und t_2 enthält. Es gilt für die A.G.$_{\Sigma_{II}}$:

Die Deckgruppe jeder A.G.$_{\Sigma_{II}}$ enthält zwei und nur zwei voneinander unabhängige Translationen. Ganz analog wie oben ergibt sich hier: (11)

Jede A.G$_{\Sigma_{II}}$ enthält ∞^2 Atome und erstreckt sich nach allen Richtungen, welche // der durch die beiden Translationen t_1 und t_2 bestimmten Ebene liegen, ins Unendliche[2]). (12)

Analog wie oben haben wir die A.G.$_{\Sigma_{II}}$ als ein ∞-Netz von Mikroinseln anzusehen und die bezeichnen daher A.G.$_{\Sigma_{II}}$ auch als Mikroinselnetze oder kurz Inselnetze.

IV. Die Atomgruppen A.G.$_{\Sigma_{III}}$.

Wir betrachten schließlich die Atomgruppen, deren Deckgruppe drei voneinander unabhängige, d. h. nichtkonplanare Translationen enthält.

---

[1]) Man kann dies auch daran erkennen, daß andernfalls eine mit der betrachteten A.G.$_{\Sigma_I}$ strukturell gleichwertige A.G.$_{\Sigma_I}$ mit A.G.$_{\Sigma_I}$ mindestens eine Partikel gemeinsam hätte im Widerspruch zur Definition (1).

[2]) Beweis: Man erkennt zunächst, wie oben, daß die A.G.$_{\Sigma_{II}}$ sich nach den beiden Translationsrichtungen hin erstrecken muß; da aber die Kombination zu Decktransformationen stets wieder eine Decktransformation der A.G.$_{\Sigma_{II}}$ sein muß, so erhalten wir aus den Translationen t_1 und t_2 sofort alle Decktranslationen in der Form der Vektorsumme:

$$t_{hk} = ht_2 + kt_2, \text{ wobei } h \text{ und } k \text{ ganze Zahlen sind.}$$

Alle diese Translationen t_{hk} liegen nun // zu der Ebene durch t_1 und t_2 und geben die Richtungen an, nach welchen sich A.G.$_{\Sigma_{II}}$ ins Unendliche erstrecken muß.

Digitized by Google

Es gilt für die A.G.$_{\Sigma_{III}}$:

Die Deckgruppe von A.G.$_{\Sigma_{III}}$ enthält drei und nur drei voneinander unabhängige Translationen t_1, t_2, t_3. (13)

Analog wie oben gilt hier:

Jede A.G.$_{\Sigma_{III}}$ enthält ∞^3 Atome und erstreckt sich nach allen Raumrichtungen bis ins Unendliche. (14)

Analog wie oben haben wir die A.G.$_{\Sigma_{III}}$ als ∞ Raumgitter von Mikroinseln anzusehen und bezeichnen daher die A.G.$_{\Sigma_{III}}$ auch als Mikroinselraumgitter oder kurz Inselraumgitter.

Zusammenfassend ergibt sich also:

Entsprechend den 4 Kategorien von Deck- und Symmetriegruppen Σ_0 Σ_I, Σ_{II}, und Σ_{III} werden die Atomgruppen in 4 Kategorien eingeteilt, so zwar daß
die erste ∞^0, also endlich viele Atome,
die zweite ∞^1 Atome,
die dritte ∞^2 Atome
die vierte ∞^3 Atome enthält. (15)

Die allgemeine Systematik der Partikelgruppen, welche durch die 4 Hauptkategorien von Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} gekennzeichnet ist, führt für die im Diskontinuum möglichen Atomgruppen zu 4 Haupttypen von Atomgruppen, welche scharf und ohne Übergang voneinander unterscheidbar sind[1]). (16)

§ 3. Spezielle Systematik der Partikel- und Symmetriegruppen.

Die allgemeine Systematik der Partikelgruppen entspricht 4 Hauptkategorien von Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III}. Jede dieser Symmetriegruppen kann nun weiter differenziert werden, und da jede derselben nur eine endliche Anzahl voneinander verschiedenen Symmetriegruppen enthält, so kann man zu einer endlichen und erschöpfenden Systematik aller im Diskontinuum möglichen Symmetriegruppen kommen.

Diese Systematik bildet dann den Rahmen, in welchem die spezielle Systematik aller im Diskontinuum möglichen Partikelgruppen durchzuführen ist.

Wir beschränken uns in dieser Mitteilung darauf, die vollständige Systematik für die Σ_0 abzuleiten und die Einordnung aller Partikel- bzw. Atomgruppen, P.G.$_{\Sigma_0}$ und A.G.$_{\Sigma_0}$, in dieser Systematik durchzuführen.

Das Vorgehen bei den Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} und den ihnen entsprechenden P.G.$_{\Sigma_I}$, P.G.$_{\Sigma_{II}}$, P.G.$_{\Sigma_{III}}$ bzw. A.G.$_{\Sigma_I}$, A.G.$_{\Sigma_{II}}$ und A.G.$_{\Sigma_{III}}$ ist ganz analog, doch soll hier nur andeutungsweise[2]) darauf eingegangen werden.

---

[1]) Vorwegnehmend sei bemerkt, daß der Sinn dieser allgemeinen Systematik darin liegt, daß die endlichen A.G., also die A.G.$_{\Sigma_0}$, in einfacher Beziehung zu den chemischen Molekülen und Radikalen der kristallisierenden Substanz stehen und somit die mathematische Grundlage für das Studium des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau bilden. Die A.G.$_{\Sigma_I}$, A.G.$_{\Sigma_{II}}$ und A.G.$_{\Sigma_{III}}$ hingegen gewinnen eine physikalische Bedeutung im Zusammenhang mit dem Kristallhabitus und den Kohäsionskräften des Kristalls, wobei die A.G.$_{\Sigma_{II}}$ für die Kristallkanten, die A.G.$_{\Sigma_I}$ für die Kristallflächen maßgebend sind. Durch diese Atomgruppen werden dann auch die Eigenfrequenzen des Gitters (z. B. die Reststrahlfrequenzen und die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen) wesentlich mitbestimmt.

[2]) Ihre Ableitung geschieht am einfachsten nach folgendem Gesichtspunkt: Alle Gruppen von Decktransformationen, und somit alle Symmetriegruppen Σ_{III}, welche drei voneinander unabhängigen Translationen enthalten, sind von A. Schoenflies in strenger Form abgeleitet worden; es sind dies die 230 Raumsysteme; diese und nur diese können ein räumliches Diskontinuum mit sich selbst zur Deckung bringen. Sucht man nun in jedem dieser 230 Raumsysteme alle Symmetriegruppen, welche eine unendliche Ebene, eine un-

Digitized by Google

Beachten wir nun, daß gemäß (15) die A.G.$_{\mathfrak{T}_0}$ endlich und alle übrigen A.G.$_{\mathfrak{T}_\varrho}$ (für ϱ=I, II, III) unendlich sein müssen, so können wir auch die Beschränkung dieser Mitteilung so formulieren, daß hier alle und nur die endlichen Atomgruppen, also die Mikroinseln und die mit ihnen zusammenhängenden Partikel- und Symmetriegruppen diskutiert werden.

§ 4. Die endlichen Partikelgruppen P.G.$_{\mathfrak{T}_0}$ und ihre vollständige Systematik.

A. Definition der endlichen Partikelgruppen P.G.$_{\mathfrak{T}_0}$.

Gemäß (1) haben wir für die P.G.$_{\mathfrak{T}_0}$ von folgender Definition auszugehen:

> Eine Partikelmenge M_1 soll im Diskontinuum einer R.G. dann und nur dann eine endliche Partikelgruppe, kurz P.G.$_{\mathfrak{T}_0}$, genannt werden, wenn jede mit ihr strukturell gleichwertige Partikelmenge M_ϱ alle oder keine Partikel mit M_1 gemeinsam hat und wenn außerdem die Deckgruppe von M_1 keine Translation enthält. (17)

Als Symmetriegruppen $\mathfrak{T}_0$ der P.G.$_{\mathfrak{T}_0}$ sind im Diskontinuum einer bestimmten R.G. alle und nur diejenigen Symmetriegruppen zulässig, welche keine Translation enthalten.

Wir haben uns also die Aufgabe zu stellen, alle im Diskontinuum einer bestimmten R.G. zulässigen $\mathfrak{T}_0$ systematisch zu ordnen und sodann die zugehörigen Partikel und Atomgruppen im Gitter zu ermitteln.

Da wir nachfolgend nur noch von den Symmetriegruppen $\mathfrak{T}_0$ (ohne Translation) zu sprechen haben, welche als Symmetriegruppen der P.G.$_{\mathfrak{T}_0}$ bzw. A.G.$_{\mathfrak{T}_0}$ zulässig sind, so wollen wir der Einfachheit halber überall den Index 0 weglassen[2]); es bedeutet also $\mathfrak{T}$ zunächst nur eine Symmetriegruppe ohne Translation.

B. Die vollständige Systematik der Symmetriegruppen $\mathfrak{T}$.

Wie bereits in der ersten Mitteilung erwähnt, sind als Symmetriegruppen $\mathfrak{T}$ nur die 32 Symmetriegruppen ohne Translation, vgl. Tab. 1 der ersten Mitteilung, zulässig. Ihre systematische Ordnung vollziehen wir nach demselben Gesichtspunkt, wie bei den Punktsymmetriegruppen S, indem wir nach allen Symmetriegruppen $\mathfrak{T}_k$ fragen, welche in einer gegebenen Symmetriegruppe $\mathfrak{T}$ enthalten sind.

Der Unterschied der neuen Systematik dieser 32 Symmetriegruppen $\mathfrak{T}$ gegenüber der in der ersten Mitteilung gegebenen Systematik der Punktsymmetriegruppen S beruht lediglich darin, daß dort nur solche Symmetriegruppen S betrachtet werden mußten, deren Symmetriegebiete im Diskontinuum nicht identisch zusammenfallen; es brauchte z. B. die in einer sechszähligen Drehachse enthaltene zwei- und dreizählige Drehachse nicht berücksichtigt zu werden, da in der Symmetriegruppe einer Punktlage des Diskontinuums nur die sechszählige Drehachse in Gänze oder überhaupt nicht enthalten sein kann.

Wollen wir aber eine vollständige Systematik der Symmetriegruppen $\mathfrak{T}$, welche das Diskontinuum einer bestimmten R.G. mit sich zur Deckung bringen, ableiten — und diese brauchen wir zunächst zur Lösung der eingangs gestellten Aufgabe —, so müssen wir auch Symmetriegruppen $\mathfrak{T}$ des Diskontinuums berücksichtigen, deren Symmetriegebiete identisch zusammenfallen, also auch solche, welche nicht Symmetriegruppen S einer Punktlage im Diskontinuum sein können.

---

endliche Gerade und schließlich einen Punkt in sich überführen können, so erhält man alle im Diskontinuum möglichen $\mathfrak{T}_{III}$, $\mathfrak{T}_I$ und $\mathfrak{T}_0$.

[1]) Eine Verwechslung mit den anderen Symmetriegruppen ist auch für spätere Mitteilungen nicht zu befürchten, da die anderen Symmetriegruppen stets als $\mathfrak{T}_I$ bzw. $\mathfrak{T}_{II}$ bzw. $\mathfrak{T}_{III}$ gekennzeichnet werden.

Digitized by Google

Zur besseren Übersicht bezeichnen wir diejenigen Symmetriegruppen Σ eines Diskontinuums der R.G., welche nicht gleichzeitig Punktsymmetriegruppen S in dieser R.G. sein können, mit gotischen Buchstaben, also mit $\mathfrak{S}$, hingegen diejenigen Symmetriegruppen der R.G., welche Punktsymmetriegruppen der R.G. sind, in Übereinstimmung mit der ersten Mitteilung mit S.

Es sei:

$\mathfrak{S}$ eine Symmetriegruppe, welche das Diskontinuum der R.G. in sich überführt, aber nicht als Punktsymmetriegruppe in der R.G. vorkommt.

$\mathfrak{s}$ ihr Symmetriegebiet, d. h. der Schnitt aller ihrer Punktsymmetrieelemente von $\mathfrak{S}$.

Q die allgemeine Punktlage in $\mathfrak{s}$.

S die Punktsymmetriegruppe von Q in der R.G.

σ das Symmetriegebiet von S.

Die Punktsymmetriegruppe S muß definitionsgemäß alle Decktransformationen enthalten, welche das Diskontinuum und Q mit sich zur Deckung bringen; Q liegt nun gemäß der Konstruktion im Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von $\mathfrak{S}$, wird also durch alle Decktransformationen von $\mathfrak{S}$ nur in sich übergeführt; hieraus folgt:

> Jede Symmetriegruppe $\mathfrak{S}$, welche das Diskontinuum einer R.G. mit sich zur Deckung bringt, aber nicht Punktsymmetriegruppe im Diskontinuum der R.G. ist, muß in der Punktsymmetriegruppe S der allgemeinen Punktlage Q im Symmetriegebiet $\mathfrak{s}$ von $\mathfrak{S}$ enthalten sein. (18)

Wir erhalten also die gesuchte allgemeine Systematik der Symmetriegruppen Σ, indem wir von der speziell für Punktsymmetriegruppen S und S_k gültigen (vgl. Tab. 2 und 3) ausgehen, also zu jeder Symmetriegruppe $\Sigma = S$ zunächst alle S_k aufsuchen und jede dieser Punktsymmetriegruppen S_k noch in solche Symmetriegruppen $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ aufspalten, welche in S_k enthalten sind.

Ordnet man nun noch die in einer gegebenen Symmetriegruppe S enthaltenen Σ_k nach ihrem Freiheitsgrad f_{Σ_k} und dem Quotienten

$$m_{\Sigma_k}^{(\Sigma)} = \frac{m_{c_1}^{(\Sigma)}}{m_{c_1}^{(\Sigma_k)}},$$

so ergibt sich die nachstehende Tab. 5.

In der ersten Spalte sind als Punktsymmetriegruppen S alle 32 im Diskontinuum zulässigen Symmetriegruppen aufgeführt, in der zweiten Spalte sind alle Σ_k, also alle S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$, welche in der angegebenen Punktsymmetriegruppe $\Sigma = S$ enthalten, d. h. Symmetrieuntergruppen von Σ sind, nach Freiheitsgrad f_{Σ_k} und Zähligkeit m_{Σ_k} geordnet.

Die bei der Punktsymmetriegruppe $\Sigma = S$ als Punktsymmetriegruppen zulässigen S_k sind durch fetten Druck hervorgehoben, alle Symmetriegruppen $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ sind mit dem zugehörigen S_k durch Pfeile verbunden. Der besseren Übersicht wegen sind strukturell verschiedene Symmetriegruppen derselben Symmetriebedingung stets getrennt angegeben[1]).

Beachten wir nun, daß das Symmetriegebiet σ_1 einer Symmetriegruppe Σ_1, welche in Σ enthalten ist, das Symmetriegebiet σ von Σ enthält[2]), so folgt:

> Der Radiusvektor $\mathfrak{r}$, welcher die allgemeine Punktlage P_{Σ_1} in σ_1 mit der allgemeinen Punktlage P_Σ in σ verbindet, muß ganz im Symmetriegebiet von σ_1 liegen. (19)

[1]) Vgl. Anhang, Anm. 1.

[2]) Der Beweis hierfür ergibt sich ganz analog wie bei den Punkt-Symmetriegruppen [vgl. 1. Mitteilung (11)].

Digitized by Google

Tabelle 5.

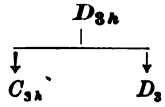
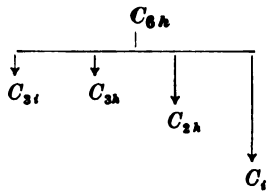
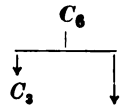
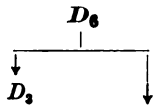
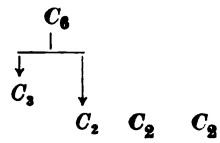
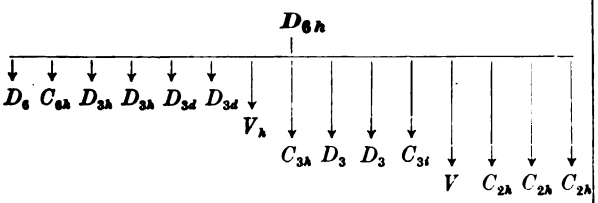
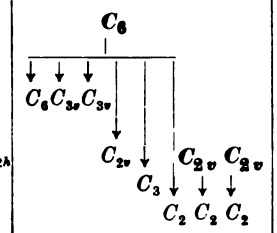
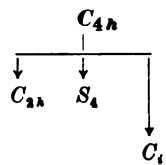
Die Symmetriegruppen Σ und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

A. Die Symmetriegruppen Σ ohne Freiheitsgrad ($f_\Sigma = 0$) und ihre Symmetrie-Untergruppen.

Σ	m	$^{(\Sigma)}\Sigma_k$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}			
			0	1	2	3
C_i	1		C_i			
	2					C_1
C_{2h}	1		C_{2h} ↓ C_i			
	2			C_2	C_s	
	3					
	4					C_1
V	1		V			
	2			C_2 C_2 C_2		
	3					
	4					C_1
V_h	1		V_h ↓ V C_{2h} C_{2h} C_{2h} ↓ C_i			
	2			C_{2v} C_{2v} C_{2v}		
	3			↓ ↓ ↓		
	4			C_2 C_2 C_2	C_s C_s C_s	
	6					
	8					C_1
C_{3i}	1		C_{3i} ↓ C_i			
	2			C_3		
	3					
	4					
	6					C_1
D_3	1		D_3			
	2			C_3		
	3				C_2	
	4					
	6					C_1
D_{3d}	1		D_{3d} ↓ C_{3i} D_3 C_{2h} ↓ C_i			
	2			C_{3v}		
	3			↓		
	4			C_3		
	6				C_2	C_s
	8					
	12					C_1
C_{3h}	1		C_{3h}			
	2			C_3		
	3				C_s	
	4					
	6					C_1

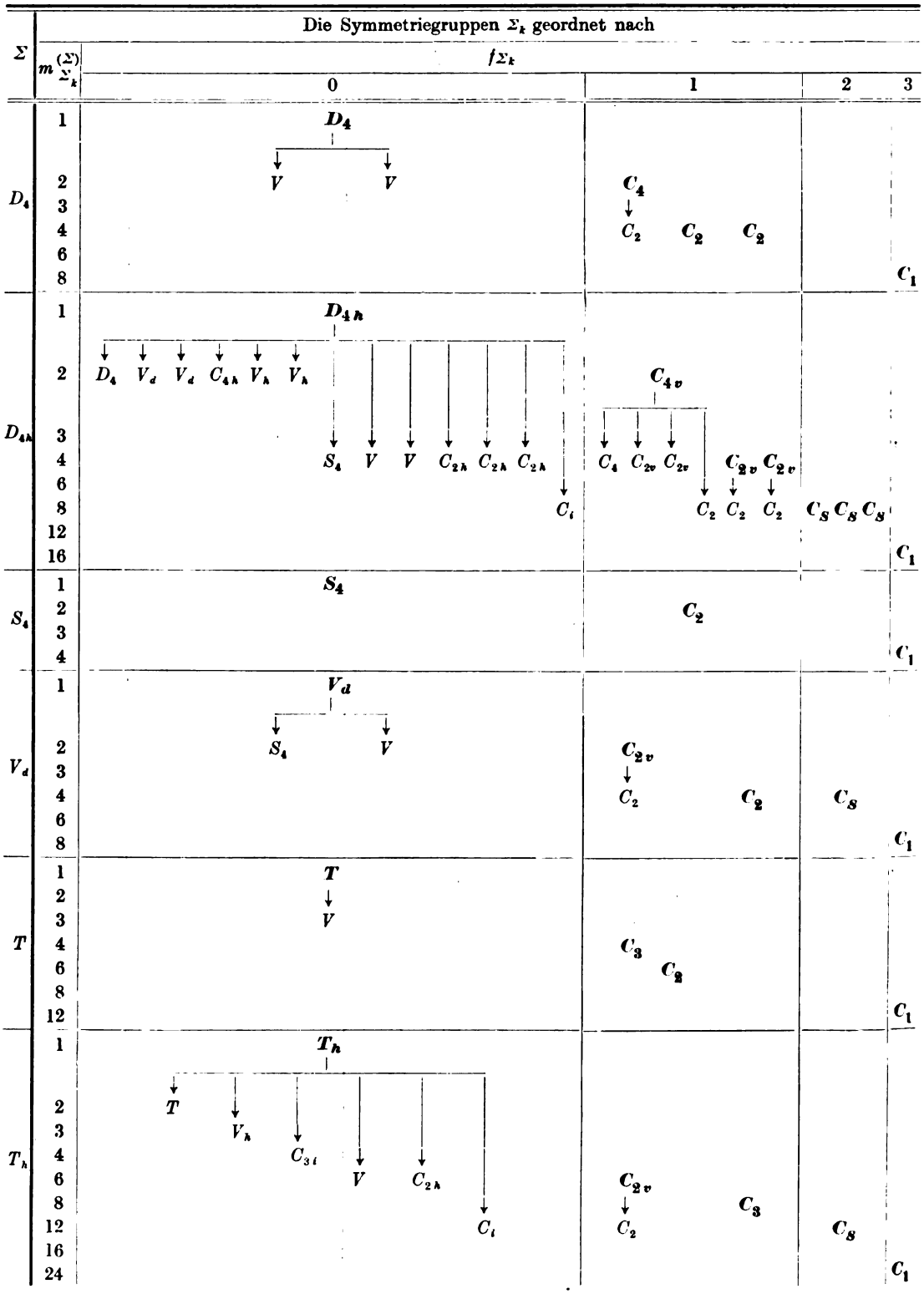
Digitized by Google

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Σ	$f_{\Sigma}^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}			
		0	1	2	3
D_{3h}	1				
	2		C_{3v} → C_3 ; C_{2v} → C_2		
	3				
	4				
	6			C_S C_S	
	8				
	12				C_1
C_{6h}	1				
	2				
	3				
	4				
	6			C_S	
	8				
	12				C_1
D_6	1				
	2				
	3				
	4				
	6				
	8				
	12				C_1
D_{6h}	1				
	2				
	3				
	4				
	6				
	8				
	12			C_S C_S C_S	
	16				
	24				C_1
C_{4h}	1				
	2		C_4 → C_2		
	3				
	4			C_S	
	6				
	8				C_1

Digitized by Google

Tabelle 5 (Fortsetzung).



Digitized by Google

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Σ	m	$\Sigma_k^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
T_d	1		T_d			
	2		T			
	3		V_d			
	4			C_{3v}		
	6		S_4 V	C_3	C_{2v}	
	8				C_2	
	12					C_S
	16					
	24					C_1
O	1		O			
	2		T			
	3		D_4			
	4		D_3			
	6		V V	C_4		
	8			C_2	C_3	
	12				C_2	
	16					
	24					C_1
O_h	1		O_h			
	2		O T_d T_h			
	3		D_{4h}			
	4		T D_{3d}			
	6		D_4 V_d C_{4h} V_h V_h	C_{4v}		
	8		D_3 C_{3i}	C_4 C_{2v} C_{2v}	C_{3v}	
	12		S_4 V V C_{2h} C_{2h}		C_3 C_2	C_{2v}
	16					
	24		C_i	C_2	C_2	C_S C_S
	48					C_1

Tabelle 5 (Fortsetzung)

B. Die Symmetriegruppen Σ mit einem Freiheitsgrad ($f_\Sigma = 1$) und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

Σ	m	$\Sigma_k^{(\Sigma)}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}: 0	1	2	3
C_2	1			C_2		
	2					C_1
C_{2v}	1			C_{2v}		
	2			C_2	C_S C_S	
	3					
	4					C_1

Digitized by Google

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Σ	$m^{(\Sigma)}_{\Sigma_k}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}			
		0	1	2	3
C_3	1 2 3		C_3		C_1
C_{3v}	1 2 3 4 6		C_{3v} ↓ C_2	C_S	C_1
C_4	1 2 3 4		C_4 ↓ C_2		C_1
C_{4v}	1 2 3 4 6 8		C_{4v} C_4 C_{2v} C_{2v} C_2	C_S C_S	C_1
C_6	1 2 3 4 6		C_6 C_3 C_2		C_1
C_{6v}	1 2 3 4 6 8 12		C_{6v} C_6 C_{3v} C_{2v} C_{2v} C_3 C_2	C_S C_S	C_1

Tabelle 5 (Fortsetzung).

C. Die Symmetriegruppen mit zwei Freiheitsgraden ($f_\Sigma = 2$) und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

Σ	$m^{(\Sigma)}_{\Sigma_k}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}			
		0	1	2	3
C_S	1 2			C_S	C_1

Digitized by Google

Tabelle 5 (Fortsetzung).

D. Die Symmetriegruppen Σ mit drei Freiheitsgraden ($f_\Sigma = 3$) und ihre Symmetrie-Untergruppen Σ_k.

Σ	$m^{(\Sigma)}_{\Sigma_k}$	Die Symmetriegruppen Σ_k geordnet nach f_{Σ_k}			
		0	1	2	3
C_1	1				C_1

Wir erhalten somit aus der für die S und S_k gültigen Tab. 2 der ersten Mitteilung die allgemein für Σ und Σ_1 gültige Tab. 6, indem wir einfach S und S_k durch Σ und Σ_k ersetzen.

Bezeichnet man somit analog wie in der ersten Mitteilung

die Koordinaten von P_{Σ_1} mit x_{Σ_1}, y_{Σ_1}, z_{Σ_1},

die Koordinaten von P_Σ mit x_Σ, y_Σ, z_Σ,

ferner das Symmetriegebiet σ_1 von Σ_1, je nachdem es eine Gerade bzw. Ebene ist, mit G_1 bzw. E_1,

die Indizes von G_1 mit U_1, V_1, W_1,

und schließlich

die Indizes von E_1 mit H_1, K_1, L_1,

so gilt

Tabelle 6.

Freiheitsgrad von Σ	f_{Σ_1}	Beziehungen zwischen den Koordinaten von P_Σ und P_{Σ_1}
	0	$x_\Sigma - x_{\Sigma_1} = 0$ $y_\Sigma - y_{\Sigma_1} = 0$ $z_\Sigma - z_{\Sigma_1} = 0$
	1	$(x_\Sigma - x_{\Sigma_1}) : (y_\Sigma - y_{\Sigma_1}) : (z_\Sigma - z_{\Sigma_1}) = U_1 : V_1 : W_1$
	2	$H_1(x_\Sigma - x_{\Sigma_1}) + K_1(y_\Sigma - y_{\Sigma_1}) + L_1(z_\Sigma - z_{\Sigma_1}) = 0$
	3	—

Durch die Tab. 5 und 6 ist die vollständige Systematik der Symmetriegruppen Σ gegeben, und wir haben somit gemäß den Überlegungen von § 3 den Rahmen gegeben, in welchem die Systematik aller P.G.$_\Sigma$ durchzuführen ist.

Wir gehen nunmehr zur Systematik der P.G.$_\Sigma$ über.

C. Systematik der Partikelgruppen P.G.$_\Sigma$.

Entsprechend der abgeleiteten Systematik der Symmetriegruppen Σ haben wir also im Diskontinuum jeder R.G. bei den endlichen Partikelgruppen zunächst zwei Kategorien zu unterscheiden, je nachdem die Symmetriegruppe der Partikelgruppe in der betreffenden R.G. auch eine Symmetriegruppe einer Punktlage ist oder nicht; diese Einteilung läßt sich streng und ohne Übergänge für alle Partikelgruppen durchführen, da ja die als Symmetriegruppen einer Punktlage zulässigen Symmetriegruppen in jeder R.G. eindeutig gegeben sind[1]).

Wir haben also die Systematik der P.G.$_\Sigma$ so durchzuführen, daß wir bei den P.G.$_\Sigma$ unterscheiden zunächst zwischen

[1]) Vgl. hierzu P. Niggli, l. c. S. 403ff. und insbesondere R. Wyckoff, l. c.

Digitized by Google

1. den P.G.$_S$ und
2. den P.G.$_{\mathfrak{S}}$,

sodann die feinere Systematik sowohl der P.G.$_S$ als auch der P.G.$_{\mathfrak{S}}$ entwickeln.

Es läßt sich nun aber zeigen, daß in gleicher Weise wie die $\mathfrak{S}$ immer den S, so auch die P.G.$_{\mathfrak{S}}$ in den P.G.$_S$ enthalten sein müssen, die beiden Kategorien 1 und 2 sind vom systematischen Standpunkt aus nicht gleichwertig, sondern 2 wird zu einer Unterabteilung von 1.

Wir diskutieren somit zunächst a) die P.G.$_{\mathfrak{S}}$, wobei wir den Beweis für die obige Behauptung, daß jede P.G.$_{\mathfrak{S}}$ in einer P.G.$_S$ enthalten sein muß, erbringen, leiten sodann die vollständige Systematik für die P.G.$_S$ ab und ordnen schließlich die P.G.$_{\mathfrak{S}}$ in die Systematik der P.G.$_S$ ein.

a) Die P.G.$_{\mathfrak{S}}$, deren Symmetriegruppe $\mathfrak{S}$ keine Punktsymmetriegruppe im Diskontinuum der R.G. ist.

Es sei in der R.G.:

P.G.$^{(1)}_{\mathfrak{S}}$ eine Partikelgruppe.

$\mathfrak{S}$ ihre Symmetriegruppe, welche nicht Punktsymmetriegruppe in der R.G. ist.

$\mathfrak{z}$ das Symmetriegebiet von $\mathfrak{S}$, also der Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von $\mathfrak{S}$.

$P_{\mathfrak{S}}$ die allgemeine Punktlage in $\mathfrak{z}$.

S die Punktsymmetriegruppe von $P_{\mathfrak{S}}$ in R.G.

σ das Symmetriegebiet von S und (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots v_1$) die aus P.G.$^{(1)}$ durch Wirkung von S abgeleiteten mit P.G. strukturell gleichwertigen Partikelgruppen.

Da $\mathfrak{S}$ keine Punktsymmetriegruppe in R.G. sein soll, so gilt:

$$\mathfrak{S} \neq S, \tag{19}$$

und da ferner $P_{\mathfrak{S}}$ im Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von $\mathfrak{S}$ liegt, so wird $P_{\mathfrak{S}}$ durch $\mathfrak{S}$ nur in sich übergeführt, und $\mathfrak{S}$ muß daher in der Punktsymmetriegruppe S von P_S enthalten sein, es gilt somit:

$$S \text{ enthält } \mathfrak{S}. \tag{20}$$

Lassen wir nun auf P.G.$_{\mathfrak{S}}$ die Punktsymmetriegruppe S wirken, so wird P.G.$_{\mathfrak{S}}$ wegen $S \neq \mathfrak{S}$ mit mindestens einer allgemein mit v_1 mit ihr strukturell gleichwertigen Partikelgruppe zur Deckung gebracht. Bezeichnet man die voneinander verschiedenen Partikelgruppen, welche aus P.G.$^{(1)}_{\mathfrak{S}}$ durch Wirkung von S entstehen, der Reihe nach mit P.G.$^{(v)}_{\mathfrak{S}}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots v_1$), so gilt:

$$v_1 = \frac{m^{(S)}_{c_1}}{m^{(\mathfrak{S})}_{c_1}} = m^{(S)}_{\mathfrak{S}}, \tag{21}$$

wobei $m^{(S)}_{c_1}$ bzw. $m^{(\mathfrak{S})}_{c_1}$ die Anzahl der unsymmetrischen Partikeln bezeichnet, welche zum Aufbau der Punktsymmetriegruppe S bzw. $\mathfrak{S}$ erforderlich sind (vgl. Tab. 1 der ersten Mitteilung).

Ferner gilt der Satz:

In jeder R.G. bildet die Gesamtheit der in den $m^{(S)}_{\mathfrak{S}}$ strukturell gleichwertigen P.G.$^{(1)}_{\mathfrak{S}}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m^{(S)}_{\mathfrak{S}}$) enthaltenen Partikeln eine P.G.$_S$, deren Symmetriegruppe S mit der Punktsymmetriegruppe S der Punktlage $P_{\mathfrak{S}}$ in $\mathfrak{z}$ identisch ist[1]). (22)

[1]) Der Beweis kann folgendermaßen gegeben werden. Bezeichnet M_1 die Gesamtheit der Partikeln in P.G.$^{(r)}_{\mathfrak{S}}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m^{(S)}_{\mathfrak{S}}$), so folgt aus der Konstruktion von M_1, daß einerseits jede Decktransformation D_S von S die Menge M_1 nur in sich überführt, da jede P.G.$^{(r)}_{\mathfrak{S}}$ durch D_S nur in sich oder in eine andere P.G.$^{(r)}_{\mathfrak{S}}$ von M_1 übergeht, und daß andererseits jede nicht zu S gehörige Decktransformation D_S der R.G. die M_1 in eine M'_1 überführt, welche mit M_1 keine Partikel gemeinsam hat, da jede P.G.$^{(r)}_{\mathfrak{S}}$ in eine nicht zu M_1 gehörige P.G.$'_1$ überführt, welche wegen (5) und (20) mit P.G.$^{(r)}_{\mathfrak{S}}$ keine Partikel gemeinsam haben kann.

Digitized by Google

Hieraus folgt:

Zu jeder P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ im Diskontinuum einer R.G. gibt es eine P.G.$_S$, welche P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ und noch weitere $(m_{\mathfrak{S}}^{(S)} - 1)$ mit P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ strukturell gleichwertige P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ enthält; man gelangt zu P.G.$_S$, indem man in der R.G. die Symmetriegruppe S der allgemeinen Punktlage $P_{\mathfrak{S}}$ (im Schnitt aller Punktsymmetrieelemente von $\mathfrak{S}$) bestimmt und auf P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ wirken läßt; die $m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$ hierbei entstandenen voneinander verschiedenen P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$) bilden die P.G.$_S$. (23)

Somit ist erwiesen:

Jede P.G.$_{\mathfrak{S}}$ ist stets in einer P.G.$_S$ enthalten, gehört also zur Feinstruktur einer P.G.$_S$. Vom systematischen Standpunkt aus können wir somit bei der Gesamtheit der P.G.$_{\Sigma}$ von den P.G.$_{\mathfrak{S}}$ zunächst absehen und nur die P.G.$_S$ bestimmen und erst dann die in den einzelnen P.G.$_S$ enthaltenen P.G.$_{\mathfrak{S}}$ diskutieren. (24)

b) Die P.G.$_S$, deren Symmetriegruppe S eine Punktsymmetriegruppe im Diskontinuum der R.G. ist.

Es sei

P.G.$_S$ eine Partikelgruppe in der R.G.

S ihre Symmetriegruppe.

σ das Symmetriegebiet von S.

P_S die allgemeine Punktlage in σ.

Lassen wir einerseits auf P_S, andererseits auf P.G.$_S$ eine beliebige Decktransformation D des Diskontinuums R.G. wirken, so wird durch jedes D, welches zu S gehört, sowohl P_S als auch P.G.$_S$ in sich übergeführt, und durch jedes D, welches nicht zu S gehört, sowohl P_S als auch P.G.$_S$ in P_S' und P.G.$_S'$ derart übergeführt, daß die gestrichenen mit den ungestrichenen Größen keine Partikel gemeinsam haben; bezeichnen wir nun P_S als den Deckpunkt der P.G.$_S$, so folgt:

Jede P.G.$_S$ wird im Diskontinuum in derselben Weise vervielfältigt wie ihr Deckpunkt P_S; ihre Zähligkeit im Elementarkörper ist mit derjenigen von P_S identisch, also gleich n_S. (25)

Berücksichtigen wir noch den Fundamentalsatz (4), so folgt:

Jede P.G.$_S$ verhält sich allen Decktransformationen des Diskontinuums gegenüber wie ihr Deckpunkt P_S, also wie ein einziger Punkt mit der Punktsymmetriegruppe S. (25a)

Mit Hilfe von (25) läßt sich nun die unter (8) angegebene obere Grenze für den materiellen Inhalt jeder A.G.$_{\Sigma_0}$ wesentlich verschärfen.

Aus (25) folgt zunächst, daß jedes Kristallgitter der R.G. pro Elementarkörper von jeder A.G.$_S$ mindestens $n_{\text{R.G.}}^{(\min)}$ strukturell gleichwertige A.G.$_S$ enthalten muß, wenn $n_{\text{R.G.}}^{(\min)}$ die kleinste in der R.G. zulässige Zähligkeit ist; bezeichnet also $|\,\text{A.G.}_S\,|$ den materiellen Inhalt von A.G.$_S$, und berücksichtigt man, daß nach (1) strukturell gleichwertige Atomgruppen kein Atom gemeinsam haben, so folgt aus (25) und (8)

$$|\,\text{A.G.}_S\,| \leq \frac{n}{n_{\text{R.G.}}^{(\min)}} \cdot (\text{chem. B.}). \tag{26}$$

Da nun ferner jede P.G.$_{\mathfrak{S}}$ nach (24) in einer P.G.$_S$ enthalten sein muß, so gilt (26) a fortiori auch für alle P.G.$_{\mathfrak{S}}$ und somit für alle P.G.$_{\Sigma_0}$.

Wir erhalten demnach die allgemein gültige Beziehung:

$$|\,\text{A.G.}_{\Sigma_0}\,| \leq \frac{n}{n_{\text{R.G.}}^{(\min)}} \cdot (\text{chem. B.}). \tag{26a}$$

Digitized by Google

Ein Blick auf die 3 Tabellen I, II, III der ersten Mitteilung zeigt die Schärfe der hier abgeleiteten oberen Grenze, indem für die meisten untersuchten Substanzen $\frac{n}{n_{\text{R.G.}}^{(\min)}} = 1$, d. h. die chemische Bruttoformel gleichzeitig die obere Grenze für den materiellen Inhalt jeder im Kristall möglichen endlichen Atomgruppe ist.

α) *Die Systematik der P.G.$_S$.*

Wir stellen uns die Aufgabe, in den Rahmen der Punktsymmetriegruppen S die P.G.$_S$ einzuordnen, d. h. die zu jeder S zugehörigen P.G.$_S$ in allgemeiner Form zu bestimmen. Es geschieht dies in der Form, daß zu jeder Punktsymmetriegruppe S eine Matrixpartikelgruppe {P.G.$_S$} abgeleitet wird, aus welcher alle P.G.$_S$ leicht abgelesen werden können.

Die Ableitung dieser Matrixgruppen wird in 4 Schritten durchgeführt.

Der erste Schritt besteht darin, daß die strukturell gleichwertigen Partikel jeder P.G.$_S$ je zu einer Teilmenge zusammengefaßt werden. Von diesen Teilmengen läßt sich zeigen[1]), daß sie selbst Partikelgruppen mit derselben Punktsymmetriegruppe S sein müssen; und da jede derselben nur aus gleichartigen Partikeln besteht, so werden sie als homogene Partikelgruppen, kurz p.g.$_S$, bezeichnet, so daß jede P.G.$_S$ in der Form

$$\text{P.G.}_S = \sum \text{p.g.}_S \tag{28}$$

dargestellt werden kann, wobei zunächst noch offenbleibt, über welche p.g.$_S$ zu summieren ist.

Der zweite Schritt berücksichtigt die Struktur der homogenen Partikelgruppe p.g.$_S$. Es wird dabei gezeigt, daß jede p.g.$_S$ aus allen und nur den Partikeln $P_{S_k}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{S_k}^{(S)}$) besteht, welche aus einer beliebigen derselben $P_{S_k}^{(1)}$ mit der Punktsymmetriegruppe S_k durch Wirkung der Punktsymmetriegruppe S entstehen[2]); dabei muß die Punktsymmetriegruppe S_k der Partikel $P_{S_k}^{(1)}$ in der Punktsymmetriegruppe S enthalten sein[3]).

Berücksichtigt man noch, daß die Anzahl $m_{S_k}^{(S)}$ der Partikel $P_{S_k}^{(v)}$ in P.G.$_S$ durch die Gleichung

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{30}$$

gegeben ist[4]), wobei $m_{c_1}^{(S)}$ bzw. $m_{c_1}^{(S_k)}$ die Anzahl der unsymmetrischen Partikel bezeichnet, welche zum Aufbau der Punktsymmetriegruppe S bzw. S_k notwendig sind, so läßt sich jede p.g.$_S$ in der Form

$$\text{p.g.}_S = \sum_{v=1}^{v = m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k}^{(v)} \tag{31}$$

schreiben, wobei als Nebenbedingung bei (31)

$$S \text{ enthält } S_k \tag{31a}$$

gilt. Durch diesen zweiten Schritt ergibt sich also für P.G.$_S$ aus (28) die Gleichung

$$\text{P.G.}_S = \sum \sum_{v=1}^{v = m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k}^{(v)}, \tag{32}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{32a}$$

---

[1]) Beweis vgl. Anhang, Anm. 2.
[2]) Beweis vgl. Anhang, Anm. 2.
[3]) Beweis vgl. Anhang, Anm. 3.
[4]) Beweis vgl. Anhang, Anm. 4.

Digitized by Google

enthalten sein muß und

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{32b}$$

ist.

Handelt es sich um rein quantitative Beziehungen, so können wir von dem Lagenunterschied der $P_{S_k}^{(v)}$ absehen, also

$$P_{S_k}^{(1)} = P_{S_k}^{(2)} = \ldots P_{S_k}^{(v)} = P_{S_k}$$

setzen, aus (32) wird dann

$$|\text{P.G.}_S| = \sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k}, \tag{33}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{33a}$$

enthalten,

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{33b}$$

ist und $|\text{P.G.}_S|$ den materiellen Inhalt der P.G.$_S$ bezeichnet. Auch in (32) und (33) bleibt es noch unbestimmt, über welche homogene Partikelgruppen zu summieren ist.

Der dritte Schritt legt für die noch unbestimmt gebliebene erste Summation eine Einschränkung fest.

Es wird gezeigt, daß die erste Summation über alle und nur die strukturell ungleichwertigen Partikel erstreckt werden darf, deren Symmetriegruppe S_k in S enthalten ist; eine Schwierigkeit entsteht nun zunächst dadurch, daß auch Partikel mit derselben Symmetriegruppe S_k strukturell ungleichwertig sind, wenn sie in strukturell verschiedenen Punktlagen im Symmetriegebiet σ_k von S_k liegen; man behebt diese Schwierigkeit, indem man noch einen unteren Index l dem Symbol $P_{S_k}^{(v)}$ hinzufügt, welcher gestattet, die strukturell ungleichwertigen Partikeln $P_{S_k l}^{(v)}$ auch innerhalb eines Symmetriegebietes σ_k durch den Index l zu unterscheiden[1]).

Die Gleichung (32) für P.G.$_S$ geht dann über in

$$\text{P.G.}_S = \sum_{k=1}^{k=k_1} \sum_{l=1}^{l=l_1} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k l}^{(v)}, \tag{34}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{34a}$$

enthalten sein muß, analog wird aus (33)

$$|\text{P.G.}_S| = \sum_{k=1}^{k=k_1} \sum_{l=1}^{l=l_1} m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}, \tag{35}$$

wobei

$$S_k \text{ in } S \tag{35a}$$

enthalten sein muß und

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{c_1}^{(S)}}{m_{c_1}^{(S_k)}} \tag{35b}$$

ist.

Die erste Summation in (32), welche also nur über strukturell ungleichwertige Partikel erstreckt werden darf, wird demnach in (34) und (35) als Doppelsumme geschrieben, wobei die erste Summation über l, also die strukturell verschiedenen Partikel desselben Symmetrie-

[1]) Beweis vgl. Anhang, Anm. 5.

Digitized by Google

gebietes σ_k, und die zweite Summation über k, also über die strukturell verschiedenen Partikel verschiedener Symmetriegruppen S_k, welche in S enthalten sind, zu erstrecken ist.

Der vierte Schritt besteht schließlich darin, daß aus der allgemeinen Formel (34) und (35) die Matrixgruppe aller P.G.$_S$ bestimmt und mit dem Symbol $\{\text{P.G.}_S\}$ bezeichnet wird.

Es wurde gezeigt[1]), daß jede und nur Summen von der Form (34) eine P.G.$_S$ sein müssen, daß also eine Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_S\}$ aus (34) dadurch bestimmt werden kann, daß die Summationen über alle zulässigen Werte von l und k, d. h. über alle strukturell ungleichwertigen Partikel, deren Symmetriegruppe S_k in S enthalten ist, erstreckt wird.

Es folgt somit:

$$\{\text{P.G.}_S\} = \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k l}^{(v)} \tag{36}$$

und analog aus (35) ergibt sich als Summenformel der Matrix $\{\text{P.G.}_S\}$

$$\{|\,\text{P.G.}_S\,|\} = \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} m_{S_k}^{(S)}\, P_{S_k l}^{(v)}, \tag{37}$$

wobei die Summen über alle strukturell verschiedenen Partikel zu erstrecken sind, deren S_k in S enthalten ist.

Aus der Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_S\}$ lassen sich dann direkt alle im Diskontinuum möglichen P.G.$_S$ ablesen, indem man in der Matrixgruppe der P.G.$_S$ beliebig viele homogene Partikelgruppen p.g.$_S$ wegläßt.

Prinzipiell ist durch (36) und (37) die eingangs unter a gestellte Aufgabe quantitativ gelöst, denn in (36) und (37) sind bei gegebenen S durch die Tab. 5 und 6 alle S_k und somit nach (30) auch $m_{S_k}^{(S)}$ gegeben; ferner durch S_k auch die Symmetriegebiete σ_k und somit die L in ihnen liegenden Partikeln $P_{S_k l}^{(v)}$, so daß die Matrix der P.G.$_S$ nach (36) aus den genannten Tabellen bestimmt werden kann.

Es ist noch zu erwähnen, daß für den Fall, daß S eine Symmetriegruppe ohne Freiheitsgrad, also $f_S = 0$ ist, das Symmetriegebiet σ von S auf einen Punkt zusammenschrumpft, es kann dann im Symmetriegebiet σ nur eine Partikel liegen. Wir schreiben dann die Gleichung (36) und (37) für $f_S = 0$ in der Form

$$\{\text{P.G.}_S\} = 1\,P_S + \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k l}^{(v)} \tag{38}$$

und

$$\{|\,\text{P.G.}_S\,|\} = 1\,P_S + \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{k=1}^{k=K} m_{S_k}^{(S)}\, P_{S_k l}, \tag{39}$$

wobei jetzt die Doppelsumme nur über die S_k zu erstrecken ist, welche in S enthalten und ungleich S sind.

Nunmehr können die P.G.$_S$ in den Rahmen der Systematik der Symmetriegruppen (vgl. Tab. 5) eingefügt werden. Da wir nur die P.G.$_S$ und nicht die P.G.$_{\mathfrak{S}}$ diskutiert haben, so können aus der Tab. 5 alle $\mathfrak{S}$ weggelassen werden, und es ergibt sich die nachstehende Tab. 7 und 7a.

Der Einfachheit halber werden bei den Summen die Grenzen weggelassen, wenn die Summation über alle strukturell verschiedenen $P_{S_k l}$ zu erstrecken ist.

---

[1]) Vgl. Anhang, Anm. 5.

Digitized by Google

Tabelle 7. Systematik der Symmetriegruppen S und der zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.

A. Symmetriegruppen ohne Freiheitsgrad ($f_s = 0$) und die zugehörigen Partikelgruppen.

S	f_{S_k}	Symmetriegruppen S_k geordnet nach $m_{S_k}^{(S)}$: 1	2	3	4	6	8	12	16	24	48	Matrix der Partikelgruppen $\{\|\text{P.G.}_S\|\}$
C_i	0	C_i										$1\,P_{C_i} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1											
	2											
	3		C_1									
C_{2h}	0	C_{2h}										$1\,P_{C_{2h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_2									
	2		C_S									
	3				C_1							
V	0	V										$1\,P_V + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		$C_2 C_2 C_2$									
	2											
	3				C_1							
V_h	0	V_h										$1\,P_{V_h} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		$C_{2v} C_{2v} C_{2v}$									
	2				$C_S C_S C_S$							
	3						C_1					
C_{3i}	0	C_{3i}										$1\,P_{C_{3i}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_3									
	2											
	3					C_1						
D_3	0	D_3										$1\,P_{D_3} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_3	C_2								
	2											
	3					C_1						
D_{3d}	0	D_{3d}										$1\,P_{D_{3d}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_{3v}			C_2						
	2					C_S						
	3							C_1				
C_{3h}	0	C_{3h}										$1\,P_{C_{3h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_3									
	2			C_S								
	3					C_1						
D_{3h}	0	D_{3h}										$1\,P_{D_{3h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_{3v}	C_{2v}								
	2					$C_S C_S$						
	3							C_1				
C_{6h}	0	C_{6h}										$1\,P_{C_{6h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_6									
	2					C_S						
	3							C_1				
D_6	0	D_6										$1\,P_{D_6} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_6			$C_2 C_2$						
	2											
	3							C_1				

Digitized by Google

Fortsetzung von Tabelle 7.

S	Symmetriegruppen S_k geordnet nach											Matrix der Partikelgruppen
	f_{S_k}	$m_{S_k}^{(S)}$										$\{\|\text{P.G.}_S\|\}$
		1	2	3	4	6	8	12	16	24	48	
D_{6h}	0	D_{6h}										$1\ P_{D_{6h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_{6v}			$C_{2v}C_{2v}$						
	2							$C_S C_S C_S$				
	3									C_1		
C_{4h}	0	C_{4h}										$1\ P_{C_{4h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_4									
	2				C_S							
	3						C_1					
D_4	0	D_4										$1\ P_{D_4} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_4		$C_2 C_2$							
	2											
	3						C_1					
D_{4h}	0	D_{4h}										$1\ P_{D_{4h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_{4v}		$C_{2v}C_{2v}$							
	2						$C_S C_S C_S$					
	3								C_1			
S_4	0	S_4										$1\ P_{S_4} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_2									
	2											
	3				C_1							
V_d	0	V_d										$1\ P_{V_d} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		C_{2v}		C_2							
	2				C_S							
	3						C_1					
T	0	T										$1\ P_T + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1				C_3	C_2						
	2											
	3							C_1				
T_h	0	T_h										$1\ P_{T_h} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1					C_{2v}	C_3					
	2							C_S				
	3									C_1		
T_d	0	T_d										$1\ P_{T_d} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1				C_{3v}	C_{2v}						
	2							C_S				
	3									C_1		
O	0	O										$1\ P_O + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1					C_4	C_3	C_2				
	2											
	3									C_1		
O_h	0	O_h										$1\ P_{O_h} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1					C_{4v}	C_{3v}	C_{2v}				
	2									$C_S C_S$		
	3										C_1	

Digitized by Google

Fortsetzung von Tabelle 7.

B. Symmetriegruppen S mit einem Freiheitsgrad ($f_S = 1$) und die zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.

S	Symmetriegruppen S_k geordnet nach								Matrix der Partikelgruppen
	f_{S_k}	$m_{S_k}^{(S)}$							
		1	2	3	4	6	8	12	16	$\{\lvert$ P.G.$_S \rvert\}$
C_2	0	C_2								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1									
	2		C_1							
	3									
C_{2v}	0	C_{2v}								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1		$C_S C_S$							
	2				C_1					
	3									
C_3	0	C_3								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1									
	2			C_1						
	3									
C_{3v}	0	C_{3v}								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1			C_S						
	2					C_1				
	3									
C_6	0	C_6								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1									
	2					C_1				
	3									
C_{6v}	0	C_{6v}								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1					$C_S C_S$				
	2							C_1		
	3									
C_4	0	C_4								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1									
	2				C_1					
	3									
C_{4v}	0	C_{4v}								$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1				$C_S C_S$					
	2						C_1			
	3									

C. Symmetriegruppen S mit zwei Freiheitsgraden ($f_S = 2$) und die zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.

S	Symmetriegruppen S_k geordnet nach					Matrix der Partikelgruppe
	f_{S_k}	$m_{S_k}^{(S)}$				
		1	2	3	4	$\{$ P.G.$_S$ $\}$
C_S	0					$\sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l}$
	1					
	2	C_S				
	3		C_1			

Digitized by Google

Fortsetzung von Tabelle 7.

D. Symmetriegruppen S mit drei Freiheitsgraden ($f_S = 3$) und die zugehörigen Partikelgruppen P.G.$_S$.

S	Symmetriegruppen S_k geordnet nach					Matrix der Partikelgruppe
	f_{S_k}	$m_{S_k}^{(S)}$				$\{\|\text{P.G.}_S\|\}$
		1	2	3	4	
C_1	0					$\sum 1\, P_{C_1 l}$
	1					
	2					
	3	C_1				

In der ersten Spalte sind als Symmetriegruppe S die 32 Symmetriegruppen angeführt, welche im Diskontinuum als Punktsymmetriegruppen einer Partikel und somit einer P.G.$_S$ zukommen können; die zweite Spalte enthält sämtliche Punktsymmetriegruppen S_k, welche in S enthalten sind, nach ihrem Freiheitsgrad f_{S_k} und nach der Anzahl $m_{S_k}^{(S)}$ der in P.G.$_S$ enthaltenen strukturell gleichwertigen Partikel $P_{S_k l}^{(r)}$ mit der Punktsymmetriegruppe S_k; die dritte Spalte enthält schließlich die Summenformeln für den materiellen Inhalt $\{|\text{P.G.}_S|\}$ der Matrixpartikelgruppen $\{\text{P.G.}_S\}$ nach (37) bzw. (39).

Die Summation ist über alle S_k zu erstrecken, welche in S enthalten, also in der zweiten Spalte der Tabelle aufgeführt sind; für $S = C_{2h}$ ist z. B.

$$\{|\text{P.G.}_{C_{2h}}|\} + 1\, P_{C_{2h}} + \sum\sum m_{S_k}^{(S)} P_{S_k l} = 1\, P_{C_{2h}} + \sum 2\, P_{C_2 l} + \sum 2\, P_{C_S l} + \sum 4\, P_{C_1 l}.$$

Der besseren Übersicht wegen sind auch die Punktsymmetriegruppen S nach Freiheitsgraden geordnet und die in einer Punktsymmetriegruppe S enthaltenen strukturell verschiedenen Punktsymmetriegruppen getrennt aufgeführt, auch wenn ihnen dieselbe Symmetriebedingung zukommt.

Ferner ist die Tab. 2 der ersten Mitteilung hier nochmals wiederholt, da die Tab. 7 der Partikelgruppen nur im Zusammenhang mit ihr benutzt werden darf.

Durch die beiden Tab. 6 und 7 ist die unter a gestellte Aufgabe in geschlossener Form gelöst, und wir gehen nun dazu über, die Systematik der P.G.$_{\mathfrak{S}}$ zu entwickeln und somit die Systematik der P.G.$_{\mathfrak{x}_0}$ abzuschließen.

Gemäß Satz (29) des Anhangs muß S_k in S enthalten sein, somit gelten gemäß Tab. 2 der ersten Mitteilung folgende Beziehungen zwischen den Koordinaten der allgemeinen Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ von S und den Koordinaten der Partikeln $P_{S_k l}$, welche zu der P.G.$_S$ mit dem Deckpunkt P_S gehören.

Tabelle 7a.

f_{S_k}	Beziehungen zwischen den Koordinaten von P_S und $P_{S_k l}$
0	$x_S - x_{S_k} = 0$ $y_S - y_{S_k} = 0$ $z_S - z_{S_k} = 0$
1	$(x_S - x_{S_k}) : (y_S - y_{S_k}) : (z_S - z_{S_k}) = U_k : V_k : W_k$
2	$H_k(x_S - x_{S_k}) + K_k(y_S - y_{S_k}) + L_k(z_S - z_S - z_{S_k}) = 0$
3	—

Digitized by Google

β) Die Systematik der P.G.$_{\mathfrak{Z}}$.

Gemäß der Überlegungen von § 4 C ergibt sich die vollständige Systematik der P.G.$_{\mathfrak{S}}$, indem wir für jede P.G.$_S$ die in ihr enthaltenen P.G.$_{\mathfrak{Z}}$ ermitteln.

Der Übergang von P.G.$_{\mathfrak{S}}$ zu der P.G.$_S$, in welcher sie enthalten ist, wird gemäß den Ausführungen von § 4 C durch die allgemeine Punktlage $P_{\mathfrak{Z}}$ im Symmetriegebiet $\mathfrak{z}$ von $\mathfrak{S}$ vermittelt; ist nämlich S die Symmetriegruppe von $P_{\mathfrak{Z}}$ im Diskontinuum der R.G., so ergibt sich P.G.$_S$ als Gesamtheit aller P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$), welche aus einer P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ durch Wirkung der Punktsymmetriegruppe S hervorgehen.

Jeder P.G.$_{\mathfrak{Z}}$ ist gemäß (23) eindeutig im Diskontinuum eine P.G.$_S$ und deren Punktsymmetriegruppe S zugeordnet. (40)

Während also für die P.G.$_S$ nur die eine Punktsymmetriegruppe S maßgebend war, sind für jede P.G.$_{\mathfrak{Z}}$ 2 Symmetriegruppen, nämlich $\mathfrak{S}$ und S, maßgebend.

Für die p.g.$_{\mathfrak{S}}$ ergibt sich analog wie bei p.g.$_S$:

Jede p.g.$_{\mathfrak{Z}}$ besteht aus allen und nur den Partikeln, die aus einer Partikel $P_{S_k}^{(v)}$ durch Wirkung von $\mathfrak{S}$ entsteht, wobei aber nun S_k sowohl in S als auch in $\mathfrak{S}$ enthalten sein muß; (41)

es gilt somit:

$$\text{p.g.}_{\mathfrak{Z}} = \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(\mathfrak{Z})}} P_{S_k}^{(v)} \tag{42}$$

$$\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}} = \sum_{l=1}^{l=l_1} \sum_{k=1}^{k=k_1} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(\mathfrak{Z})}} P_{S_k l}^{(v)}, \tag{43}$$

wobei S_k in S und $\mathfrak{S}$ enthalten sein muß, und schließlich als Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}}\}$ der P.G.$_{\mathfrak{Z}}$:

$$\{\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}}\} = \sum \sum \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(\mathfrak{Z})}} P_{S_k l}^{(v)}, \tag{44}$$

wobei die zwei Summationen über alle strukturell verschiedenen $P_{S_k l}^{(v)}$ zu erstrecken sind, deren Symmetriegruppe S_k in S und $\mathfrak{S}$ enthalten ist.

Um also alle Matrixgruppen $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}}\}$ zu ermitteln, welche in einer Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_S\}$ enthalten sind, haben wir zunächst der Tab. 5 alle $\mathfrak{S}$ zu entnehmen, welche in S enthalten, aber nicht Punktsymmetriegruppen sind; bezeichnet man sie der Reihe nach mit $\mathfrak{S}_\varrho$ für $\varrho = 1, 2 \ldots \varrho \ldots \varrho_1$), so kann man mit Hilfe der Tab. 5 direkt die Matrixgruppen $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}_\varrho}\}$ ablesen, indem man als Punktsymmetriegruppen S_k alle und nur diejenigen zuläßt, welche gemäß Tab. 7 in $\mathfrak{S}_\varrho$ und S enthalten sind[1]).

Um z. B. die in $\{\text{P.G.}_{C_{2h}}\}$ als $\{\text{P.G.}_S\}$ enthaltenen $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}}\}$ zu bestimmen, haben wir aus Tab. 5 die in C_{2h} als S enthaltenen $\mathfrak{S}$ zu entnehmen; es ist dies nur $\mathfrak{S} = \mathfrak{C}_i$; die $\{\text{P.G.}_{C_{2h}}\}$ enthält also als $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}}\}$ nur $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{C}_i}\}$.

---

[1]) Daß man sich hierbei auf diejenigen S_k beschränken muß, die in Tab. 7 als in den Symmetriegruppen S und S_ϱ enthalten angegeben sind und nicht auf die allgemeine Tab. 5 zurückgreifen darf, liegt darin begründet, daß S_k ja definitionsgemäß eine Punktsymmetriegruppe in der R.G. bezeichnet, also stets als S_k und nie als $\mathfrak{S}_k$ aufzufassen ist.

Digitized by Google

Als Punktsymmetriegruppen S_k der Partikeln von P.G.$_{\mathfrak{C}_i}$ sind nur diejenigen zulässig, welche gemäß der zweiten Spalte von Tab. 7 in C_{2h} und in C_i enthalten sind, also nur C_1; daher folgt für

$$\{\text{P.G.}_{\mathfrak{C}_i}\} = \sum_{l=1}^{l=L} \sum_{r=1}^{r=2} P_{C_1 l}^{(r)}$$

und

$$\{|\text{P.G.}_{\mathfrak{C}_i}|\} = \sum_{=1}^{l=L} 2\, P_{C_1 l}.$$

Sind auf diese Weise alle Matrixgruppen $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ ermittelt, so kann, wie oben, jede P.G.$_{\mathfrak{S}_\varrho}$ aus der Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ dadurch abgeleitet werden, daß man beliebige p.g.$_{\mathfrak{S}_\varrho}$ in der Matrixgruppe wegläßt.

Hiermit ist auch die Systematik der P.G.$_{\mathfrak{S}}$ explizite angegeben, und wir können nunmehr die vollständige Systematik aller P.G.$_{\mathfrak{X}}$ überblicken.

γ) *Die vollständige Systematik der* P.G.$_{\mathfrak{X}}$.

Die Tab. 5, 6, 7 geben die vollständige Systematik aller im Diskontinuum möglichen P.G.$_{\mathfrak{X}}$ an; die P.G.$_{\mathfrak{X}}$ lassen sich zunächst in 2 Kategorien einteilen, und zwar

1. in die P.G.$_S$; diese haben im Diskontinuum dieselben Transformationseigenschaften wie die allgemeine Punktlage P_S im Symmetriegebiet σ ihrer Symmetriegruppe S, und die Punktsymmetriegruppe von P_S in der R.G. ist mit der Symmetriegruppe S der P.G.$_S$ identisch;

2. in die P.G.$_{\mathfrak{S}}$: die allgemeine Punktlage $P_{\mathfrak{S}}$ im Symmetriegebiet $\mathfrak{s}$ von $\mathfrak{S}$ hat im Diskontinuum der R.G. eine von $\mathfrak{S}$ verschiedene Punktsymmetriegruppe S, welche $\mathfrak{S}$ enthält; je $m_{\mathfrak{S}}^{(S)}$ dieser Gruppen P.G.$_{\mathfrak{S}}$, welche aus einer P.G.$_{\mathfrak{S}}^{(1)}$ durch Wirkung der Punktsymmetriegruppe S entstehen, bilden eine P.G.$_S$, welche dieselben Transformationseigenschaften wie P_S hat; die P.G.$_{\mathfrak{S}}$ sind demnach stets in den P.G.$_S$ enthalten.

Die genauere Systematik ergibt dann

1. für die P.G.$_S$: es gibt 32 und nur 32 bezüglich ihrer Symmetriegruppe verschiedene P.G.$_S$; diese sind durch die 32 in Tab. 7 angegebenen Summenformeln der Matrixgruppen $\{|\text{P.G.}_S|\}$ gekennzeichnet; aus ihnen ergeben sich alle und nur die P.G.$_S$, indem man aus der Matrixgruppe $\{\text{P.G.}_S\}$ beliebige p.g.$_S$ wegläßt;

2. für die P.G.$_{\mathfrak{S}}$: es gibt 125 bezüglich ihrer Symmetriegruppen $\mathfrak{S}$ und S verschiedene P.G.$_{\mathfrak{S}}$; diese sind, wie oben gezeigt, durch die Tab. 5, 6 und 7 bestimmt.

Hiermit ist die Systematik der P.G.$_{\mathfrak{X}}$ abgeschlossen, und wir können nunmehr dazu übergehen, die Systematik auf die 230 R.G. anzuwenden und insbesondere eine Methode zu entwickeln, welche gestattet, alle im Diskontinuum einer bestimmten R.G. möglichen Atomgruppen anzugeben.

D. Bestimmung aller P.G.$_{\mathfrak{X}}$ im Diskontinuum einer R.G.

Mit Hilfe des angegebenen Tabellenmaterials läßt sich nun die Bestimmung aller Partikelgruppen im Gitter einer bestimmten R.G. in geschlossener Form angeben, und zwar so, daß alle im Gitter möglichen Partikelgruppen in den Tabellen direkt abgelesen werden können.

Prinzipiell besteht der Weg aus zwei Schritten. Bei dem ersten suchen wir alle in der R.G. zulässigen Punktsymmetriegruppen S einer Punktlage am besten in den Tabellen Wyckoffs[1])

[1]) Vgl. R. Wyckoff, l. c.

Digitized by Google

auf und entnehmen den Tab. 7 die allgemeinen Formeln der zugehörigen Matrixgruppen $\{\text{P.G.}_S\}$ und $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}}\}$.

Bei dem zweiten Schritt ersetzen wir in diesen allgemeinen Formeln das Symbol $P^{(r)}_{Skl}$ je durch ein Atom, dessen Symmetriegruppe S_k in S enthalten ist.

Nunmehr sind sämtliche Matrixgruppen des Gitters und damit auch sämtliche Partikelgruppen im Gitter bestimmt. Hierbei ist zu bemerken, daß der erste Schritt für alle 230 R.G. ein für allemal in Form von Tabellen ausgearbeitet werden kann, so daß nur der zweite Schritt notwendig ist, um in geschlossener Form alle Atomgruppen im Diskontinuum abzulesen.

Bei der praktischen Durchführung kommt nun dadurch, daß in jeder R.G. nicht alle 32, sondern nur bestimmte von ihnen als S und $\mathfrak{S}$ vorkommen können, eine wesentliche Vereinfachung des Problems zustande.

Diese Vereinfachung wird am besten ausgenutzt, indem man sich von der in der ersten Mitteilung angegebenen Systematik der Symmetriehaupt- und -untergruppen in jeder R.G. leiten läßt.

Wir haben also noch die in der Tab. 4 der ersten Mitteilung für jede R.G. durchgeführte Systematik der Symmetriegruppen in R.G. mit der oben abgeleiteten allgemeinen Systematik der P.G._{Σ}, also mit den Tab. 5, 6 und 7, zu verknüpfen.

Die Verknüpfung dieser beiden systematischen Ordnungen wird schrittweise durch folgende Überlegung gegeben:

Der erste Schritt besteht darin, daß jede P.G._{Σ} zunächst als Matrixgruppe aller R.G._{Σ_k} angesehen wird, welche in ihr enthalten sind.

Es lassen sich dann die folgenden beiden Sätze beweisen:

Jede P.G._{Σ} enthält nur solche P.G._{Σ_k}, deren Σ_k in Σ enthalten sind. Man erhält also alle in einer P.G._{Σ} enthaltenen P.G._{Σ_k}, indem man in der Tab. 5 alle in Σ enthaltenen Σ_k aufsucht und die zugehörigen P.G._{Σ_k} mit Hilfe der Tab. 6 und 7 bestimmt[1]). (40)

Ferner gilt als Umkehrung von (40):

Jede $\text{P.G.}^{(1)}_{\Sigma_k}$, deren Σ_k in einer Symmetriegruppe Σ der R.G. enthalten ist, ist selbst in der P.G._{Σ} enthalten, welche aus $\text{P.G.}^{(1)}_{\Sigma_k}$ dadurch abgeleitet wird, daß man Σ auf $\text{P.G.}^{(1)}_{\Sigma_k}$ wirken läßt[2]). (41)

Der zweite Schritt berücksichtigt, daß alle in einer R.G. zulässigen Symmetriegruppen S und $\mathfrak{S}$ in den Symmetriehauptgruppen $\{S\}$ der R.G. enthalten sein müssen. Entnimmt man also den Tabellen die Matrixgruppen der zu $\{S\}$ gehörigen Partikelgruppen, so sind diese wegen (40) und (11) als Matrixgruppen aller im Diskontinuum möglichen Partikelgruppen anzusehen. Die zu $\{S\}$ gehörigen Matrixgruppen werden mit $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ bezeichnet und Matrixhauptgruppen der R.G. genannt.

Der dritte Schritt führt für jede R.G. die Verknüpfung explizite durch, indem einerseits der Tab. 4 der ersten Mitteilung die Symmetriebedingungen und der Tabelle von Wyckoff alle zugehörigen Symmetriegruppen $\{S\}$ sowie die Koordinaten der allgemeinen Punktlage ihres Symmetriegebietes entnommen werden und andererseits den Tab. 6 und 7 die zugehörigen $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$.

Das so entstehende Tabellenwerk soll hier nicht explizite angegeben werden, da es ja für jede R.G. leicht mit Hilfe der zitierten Tabellen abgeleitet werden kann. Damit ist die Verknüpfung der beiden systematischen Zusammenstellungen durchgeführt und die Bestimmung

[1]) Beweis vgl. Anhang, Anm. 6. [2]) Beweis vgl. Anhang, Anm. 7.

Digitized by Google

aller P.G.$_\Sigma$ im Diskontinuum jeder R.G. auf die Bestimmung der wenigen Matrixhauptgruppen $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ zurückgeführt.

E. Rechnerische Bestimmung aller Atomgruppen in einem gegebenen Gitter einer R.G.

Gemäß der obigen Überlegungen können nun alle Atomgruppen im Gitter einer R.G. bestimmt werden, indem man

1. mit Hilfe der angegebenen Tabellen alle $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ bestimmt;
2. in der Gleichung (36) für $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ jede $P^{(v)}_{S_k l}$ durch das entsprechende Atom ersetzt;
3. alle in den $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ enthaltenen Untergruppen P.G.$_S$ und P.G.$_\mathfrak{S}$ bestimmt.

Zu 1 ist nur zu bemerken, daß 1, wie oben erwähnt, für jede der 230 R.G. ein für allemal in Form von Tabelle angegeben werden kann.

Bei 2 ist zu berücksichtigen, daß die Substitution von $P^{(v)}_{S_k l}$ durch das entsprechende Atom so zu erfolgen hat, daß die Symmetriegruppe S_k der Atomlage in S enthalten ist, also die in Tab. 7 und 8 gegebenen Beziehungen erfüllt sein müssen. Wir haben also für alle Atomlagen die Symmetriegruppen S_k und die Koordinaten der allgemeinen Punktlage im Symmetriegebiet σ_k von S_k zusammenzustellen und dann die Substitution durchzuführen.

Tabelle 8.

Atomart	Symmetriebedingung S_k	Allgemeine Koordinaten[1]) von P_{S_k}
C	C_{2v}	$0\ \frac{1}{2}\ p$ $\frac{1}{2}\ 0\ p$
O	C_{2v}	$0\ \frac{1}{2}\ p$ $\frac{1}{2}\ 0\ p$
N	C_s	$m \quad \frac{1}{2}-m \quad p$ $\frac{1}{2}-m \quad \overline{m} \quad \overline{p}$ $\overline{m} \quad m+\frac{1}{2} \quad p$ $m+\frac{1}{2} \quad m \quad \overline{p}$
H	C_1	$m, n, p;\ \frac{1}{2}-m \quad n+\frac{1}{2} \quad \overline{p}$ $n, \overline{m}, \overline{p};\ \frac{1}{2}-n \quad \frac{1}{2}-m \quad p$ $\overline{m}, \overline{n}, p;\ m+\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}-n \quad \overline{p}$ $\overline{n}, m, \overline{p};\ n+\frac{1}{2} \quad m+\frac{1}{2} \quad p$

Bei 3 ist schließlich zu bemerken, daß man am einfachsten alle in $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ enthaltenen Partikelgruppen bestimmen kann, indem man

a) der Tab. 5 alle Symmetriegruppen S_k und $\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho$ entnimmt, welche in S enthalten sind[2]);

b) die zu jeder S_k und $\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho$ gehörige $\{\text{P.G.}_{S_k}\}$ bzw. $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho}\}$ den Tab. 6 und 7 entnimmt, und schließlich

c) jede Matrix $\{\text{P.G.}_{S_k}\}$ bzw. $\{\text{P.G.}_{\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho}\}$ in die P.G.$_{S_k}$ bzw. P.G.$_{\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho}$ auflöst, indem man beliebig viele homogene Partikelgruppen aus der Matrixgruppe wegläßt.

Beispiele.

Wie einfach auch bei den komplizierten Gittern organischer Kristalle sämtliche A.G.$_\Sigma$ bestimmt werden können, soll am Beispiel des Harnstoffs, $CO(NH_2)_2$, gezeigt werden.

Harnstoff kristallisiert in V^3_d, und es wurden die Symmetriegruppen der einzelnen Atome experimentell wie folgt bestimmt[3]) (Tab. 8).

---

[1]) P_{S_k} bezeichnet die allgemeine Punktlage im Symmetriegebiet σ_k von S_k.

[2]) Man löst dabei gleichsam die Hauptsymmetriegruppe $\{S\}$ wie eine Matrix in ihre S_k und $\mathfrak{S}^{(k)}_\varrho$ auf.

[3]) Vgl. H. Mark und K. Weissenberg: Z. Physik Bd. 16, S. 1. Es wurde gerade dieses Beispiel gewählt, weil in der genannten Arbeit die Symmetriegruppen der einzelnen Atome besonders streng experimentell geprüft wurden.

Digitized by Google

Die aus der Tab. 4 der ersten Mitteilung und den Wyckoff-Tabellen S. 74 ermittelte Tabelle für die Symmetriehauptgruppen $\{S\}$ und die zugehörigen $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ lautet allgemein für

Tabelle 9.

$\{S\}$	Allg. Koordinaten von $P_{\{S\}}$	$\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$	$\{\lvert\text{P.G.}_{\{S\}}\rvert\}$
S_4	0 0 0	$1P_{S_4}+\sum\sum_{\nu=1}^{\nu=2}P^{(\nu)}_{C_2 l}+\sum\sum_{\nu=1}^{\nu=4}P^{(\nu)}_{C_1 l}$	$1P_{S_4}+\sum 2P_{C_2 l}+\sum 4P_{C_1 l}$
S_4	0 0 $\frac{1}{2}$	$1P_{S_4}+\sum\sum_{\nu=1}^{\nu=2}P^{(\nu)}_{C_2 l}+\sum\sum_{\nu=1}^{\nu=4}P^{(\nu)}_{C_1 l}$	
C_{2v}	$\frac{1}{2}$ 0 p	$\sum 1P_{C_{2v} l}+\sum\sum_{\nu=1}^{\nu=2}P^{(\nu)}_{CS l}+\sum\sum_{\nu=1}^{\nu=4}P^{(\nu)}_{C_1 l}$	$\sum 1P_{C_{2v} l}+\sum 2P_{CS l}+\sum 4P_{C_1 l}$

wobei die erste Summation über l, also über alle strukturell verschiedenen Partikeln, welche im Symmetriegebiet σ_k von S_k liegen, zu erstrecken ist; da ferner S_k in S enthalten sein muß, so gilt als Nebenbedingung noch die Tab. 7a.

Die erste Spalte gibt die in V_d^3 zulässigen Symmetriehauptgruppen $\{S\}$ an, die zweite die Koordinaten der allgemeinen Punktlage $P_{\{S\}}$ im Symmetriegebiet von $\{S\}$, die dritte Spalte gibt in extenso die Matrixhauptgruppen $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ an, wobei auch die Lagenunterschiede berücksichtigt sind, und die vierte Spalte gibt schließlich die Summenformeln $\{\lvert\text{P.G.}_{\{S\}}\rvert\}$ der $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ an, wobei also die Lagenunterschiede nicht mehr berücksichtigt sind.

Tabelle 10.

$P^{(\nu)}_{S_k l}$	Atomart	Allgemeine Koordinaten von P_{S_k}
$P^{(1)}_{C_{2v}1}$	C	$(\frac{1}{2}\,0\,p)$
$P^{(1)}_{C_{2v}2}$	O	$(\frac{1}{2}\,0\,p)$
$P^{(1)}_{CS\,1}$	N	$(m, \frac{1}{2}\pm m, p)$
$P^{(1)}_{C_1 1}$	H	(m, n, p)

Um nun nach dem angegebenen Verfahren alle Atomgruppen A.G.$_\Sigma$ im CON_2H_4-Gitter zu bestimmen, haben wir also zunächst die $P^{(\nu)}_{S_k l}$ in obiger Tabelle durch die entsprechenden Atome zu ersetzen, also z. B. in der dritten Zeile der Tabelle $P^{(1)}_{C_{2v}1}$ durch ein Atom mit der Symmetriegruppe C_{2v}, welche in der Symmetriegruppe C_{2v} enthalten sein muß, die durch den Punkt $\frac{1}{2}\,0\,p$ geht; es ist dies gemäß Tab. 8 entweder das C-Atom, welches die Koordinaten $\frac{1}{2}\,0\,p$ hat, oder das O-Atom, welches die Koordinaten $\frac{1}{2}\,0\,p$ hat.

Allgemein ergeben sich gemäß Tab. 7 und 8 nur die folgenden Substitutionsmöglichkeiten (Tab. 10).

Tab. 10, eingesetzt in Tab. 9, ergibt:

Tabelle 11.

$\{S\}$	Allgemeine Koordinaten von $P_{\{S\}}$	$\{\lvert\text{A.G.}_{\{S\}}\rvert\}$	$\lvert\text{A.G.}_{\{S\}}\rvert$
S_4	(0 0 0)	4 H	H_4
S_4	(0 0 $\frac{1}{2}$)	4 H	H_4
C_{2v}	$(\frac{1}{2}\,0\,p)$	1 C + 1 O + 2 N + 4 H	CON_2H_4 CON_2, COH_4, CN_2H_4, ON_2H_4 CO, CN_2, CH_4, ON_2, OH_4, N_2H_4 C, O, N_2, H_4

Die ersten beiden Spalten haben dieselbe Bedeutung wie in Tab. 9, die dritte Spalte gibt die Summenformel $\{\lvert\text{A.G.}_{\{S\}}\rvert\}$ der $\{\text{A.G.}_{\{S\}}\}$ an und die vierte Spalte alle daraus abgeleiteten $\lvert\text{A.G.}_{\{S\}}\rvert$.

Digitized by Google

Die in den $\{A.G._{\{S\}}\}$ noch enthaltenen $A.G._{S_k}$ und $A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}$ ergeben sich, indem wir die in $\{S\}$ enthaltenen S_k und $\mathfrak{S}_\varrho$ in Tab. 5 aufsuchen, aus den Tab. 6 und 7 dann die zugehörigen $\{P.G._{S_k}\}$ und $\{P.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ entnehmen; nach Durchführung der Substitution von Tab. 10 ergibt sich für die $\{A.G._{S_k}\}$ die Tab. 12 bzw. für die $\{A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\}$ die Tab. 13.

Tabelle 12.

S_k	Allgemeine Koordinaten von P_{S_k}	$\{\lvert A.G._{S_k}\rvert\}$	$\lvert A.G._{S_k}\rvert$
C_2	$(0\,0\,p)$	2 H	H_2
C_S	$(m, \frac{1}{2}-m, p)$	1 N + 2 H	NH_2 N, H_2
C_1	$(m\,n\,p)$	1 H	H

Tabelle 13.

$\mathfrak{S}_\varrho$	Allgemeine Koordinaten von $P_{\mathfrak{S}_\varrho}$	$\{\lvert A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\rvert\}$	$\lvert A.G._{\mathfrak{S}_\varrho}\rvert$
C_2	$(\frac{1}{2}\,0\,p)$	2 H	H_2

Die in der letzten Spalte der Tab. 11, 12 und 13 angegebenen Atomgruppen sind alle im Harnstoffgitter möglichen $A.G._{\mathfrak{x}}$; die Koordinaten aller Atome in den einzelnen Atomgruppen sind nicht in extenso angegeben, sie lassen sich aber leicht aus den in der Substitutionstabelle angegebenen Koordinaten je eines Atoms $P^{(r)}_{S_k l}$ berechnen, indem man die zur Atomgruppe gehörige Symmetriegruppe S bzw. $\mathfrak{S}$ auf $P^{(r)}_{S_k}$ wirken läßt. Z. B. ergeben sich für die Atomgruppe H_4 mit dem Deckpunkt (0 0 0) und der Symmetriegruppe S_4 die Koordinaten und analog bei den übrigen Atomgruppen. (Tab. 13a.)

Durch die Tab. 9, 10 und 11 ist also die Aufgabe, alle Atomgruppen im Gitter des Harnstoffs aufzusuchen, quantitativ gelöst.

Tabelle 13a.

$\{S\}$	Koordinaten	Koordinaten der H-Atome
S_4	0 0 0	$m\,n\,p$ $\bar{m}\,\bar{n}\,p$ $\bar{n}\,m\,\bar{p}$ $n\,\bar{m}\,\bar{p}$

Eine Abschätzung des materiellen Inhalts aller Atomgruppen im Harnstoffgitter hätten wir direkt nach (26a) durchführen können.

Aus dem Volumen des Elementarkörpers, der Dichte und dem Molekulargewicht der Bruttoformel wurde die Anzahl n der chemischen Bruttoformeln pro Elementarkörper nach (20) der ersten Mitteilung zu

$$n = 2$$

bestimmt.

Andererseits ergibt sich nach Niggli-Tabellen für V_d^3

$$n^{(\min)}_{\text{R.G.}} = 2\,,$$

somit

$$\lvert A.G._{\mathfrak{x}_0}\rvert \leq \frac{n}{n^{(\min)}_{\text{R.G.}}} \quad \text{(chem. B.)}\,,$$

$$\lvert A.G._{\mathfrak{x}_0}\rvert \leq 1 \cdot (CON_2H_4)$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Tab. 9, 10 und 11.

Als zweites Beispiel diskutieren wir das Gitter der Komplexverbindung K_2PtCl_6, welches in der Raumgruppe $T_h^{(3)}$ kristallisiert[1]).

[1]) Scherrer, P. und P. Stoll: Arch. sc. phys. et Nat. Bd. 4, S. 232. 1922. — Scherrer, P. und P. Stoll: Z. anorgan. Chemie Bd. 121, S. 319. 1922. Mit dem angegebenen Gitter sind mehrere Raumgruppen verträglich, wir nehmen an, daß die Raumgruppe T_h^3 vorliegt. Die Diskussion der anderen höher symmetrischen Raumgruppen führt bezüglich der Atomgruppen quantitativ zu demselben Resultat, und es ändert sich nur die Symmetriebedingung der Atomgruppen.

Digitized by Google

Die experimentell festgestellten Symmetriegruppen der einzelnen Atomarten sowie die allgemeinen Koordinaten lauten (Tab. 14).

Die aus der Tab. 4 der ersten Mitteilung und den Wyckoff-Tabellen, S. 124 und 125, abgeleitete Tabelle der strukturell verschiedenen Symmetriegruppen $\{S\}$ und der $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ lautet für die R.G. T_h^3 (Tab. 15), wobei wieder die erste Summe über l, also über alle strukturell verschiedenen Partikeln im Symmetriegebiet σ_k von S_k zu erstrecken ist und als Nebenbedingung Tab. 7a gilt.

Aus den Tab. 12, 7 und 7a ergibt sich als Tabelle der zulässigen Substitutionen (Tab. 16).

Aus der Substitution von Tab. 16 in Tab. 15 ergibt sich für die Summenformeln der Matrixhauptgruppen und die aus ihnen abgeleiteten Atomgruppen (Tab. 17).

Tabelle 14.

Atomart	Symmetriebedingung S_k	Allgemeine Koordinaten von $P_{S_k l}$
Pt	T_h	(0 0 0) (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)
K	T	($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$); ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$) ($\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$); ($\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) ($\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$); ($\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$) ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$); ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)
Cl	C_{2v}	24 mit (m 0 0) strukturel gleichwertigen Lagen[1]

Tabelle 15.

$\{S\}$	Allgemeine Koordinaten $P_{\{S\}}$	$\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$	$\{\lvert\text{P.G.}_{\{S\}}\rvert\}$
T_h	(0 0 0)	$1P_{T_h} + \sum\sum^{r=6} P^{(r)}_{C_{2v}l} + \sum\sum^{r=8} P^{(r)}_{C_3 l}$ $+ \sum\sum^{r=12} P^{(r)}_{C_S l} + \sum\sum^{r=24} P^{(r)}_{C_1 l}$	$1P_{T_h} + \sum 6P_{C_{2v}l} + \sum 8P_{C_2 l}$ $+ \sum 12P_{C_S l} + \sum 24P_{C_1 l}$
T_h	(0 0 $\frac{1}{2}$)	$1P_{T_h} + \sum\sum^{r=6} P^{(r)}_{C_{2v}l} + \sum\sum^{r=8} P^{(r)}_{C_3 l}$ $+ \sum\sum^{r=12} P^{(r)}_{C_S l} + \sum\sum^{r=24} P^{(r)}_{C_1 l}$	
T	($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	$1P_T + \sum\sum^{r=4} P^{(r)}_{C_3 l} + \sum\sum^{r=6} P^{(r)}_{C_2 l}$ $+ \sum\sum^{r=12} P^{(r)}_{C_1 l}$	$1P_T + \sum 4P_{C_3 l} + \sum 6P_{C_2 l}$ $+ \sum 12P_{C_1 l}$
C_{2h}	($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0)	$1P_{C_{2h}} + \sum\sum^{r=2} P^{(r)}_{C_3 l} + \sum\sum^{r=2} P^{(r)}_{C_2 l}$ $+ \sum\sum^{r=4} P^{(r)}_{C_1 l}$	$1P_{C_{2h}} + \sum 2P_{C_2 l} + \sum 2P_{C_S l}$ $+ \sum 4P_{C_1 l}$

Tabelle 16.

Für $P^{(r)}_{S_k l}$	Atomart	Allgemeine Koordinaten von $P_{S_k l}$
$P^{(1)}_{T_h 1}$	Pt	(0 0 0)
$P^{(1)}_{T 1}$	K	($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)
$P^{(1)}_{C_{2v}1}$	Cl	(m 0 0)

Tabelle 17.

$\{S\}$	Allgem. Koordinaten von $P_{\{S\}}$	$\{\text{A.G.}_{\{S\}}\}$	Atomgruppen A.G.$_{\{S\}}$
T_h	(0 0 0)	1 Pt + 6 Cl	Pt Cl_6 Pt, Cl_6
T_h	(0 0 $\frac{1}{2}$)	6 Cl	Cl_6
T	($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	1 K	K

[1]) Vgl. Wyckoff, l. c., S. 106, dort sind unter (24a) sämtliche Lagen explizite angegeben.

Digitized by Google

Die in den $\{|\,\text{P.G.}_{\{S\}}\,|\}$ enthaltenen P.G._{S_k} und $\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}_\varrho}$ ergeben sich, indem wir die in $\{S\}$ enthaltenen S_k und $\mathfrak{Z}_\varrho$ in Tab. 5 aufsuchen und die zugehörigen $\{|\,\text{P.G.}_{S_k}\,|\}$ und $\{|\,\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}_\varrho}\,|\}$ aus Tab. 6 und 7 ablesen; nach Durchführung der Substitution von Tab. 15 ergibt sich dann:

Tabelle 18.

S_k	Allgem. Koordinaten von Ps_k	$\{\|\,\text{A.G.}_{S_k}\,\|\}$	Atomgruppen $\text{A.G.}_{\{S\}}$
C_{2v}	$(0\,0\,p)$	1 Cl	1 Cl

und Tabelle 19.

$\mathfrak{Z}$	Koordinaten von $P\mathfrak{Z}$	$\{\|\,\text{A.G.}_{\mathfrak{Z}}\,\|\}$	Atomgruppen $\text{A.G.}_{\mathfrak{Z}}$
V_h	$(0\,0\,0)$	2 Cl	Cl 2
V_h	$(0\,0\,\frac{1}{2})$	2 Cl	Cl 2

Sämtliche im K_2PtCl-Gitter möglichen Atomgruppen sind in der letzten Spalte der Tab. 17, 18 und 19 aufgeführt. Bemerkenswert erscheint, daß es im Gegensatz zum CON_2H_4-Gitter im K_2PtCl_6-Gitter keine Atomgruppe gibt, welche ein ganzes chemisches Molekül enthält.

Die quantitative Abschätzung aller Atomgruppen nach (26a) ergibt hier

$$|\,\text{A.G.}_{\mathfrak{Z}}\,| \leq \frac{4}{4}\ (\text{chem. B.})$$

$$|\,\text{A.G.}_{\mathfrak{Z}}\,| \leq 1 \cdot (K_2PtCl_6)$$

in Übereinstimmung mit den Tab. 17, 18, 19.

F. Geometrische Bestimmung aller Atomgruppen im Gitter einer R.G.

Der oben mit Hilfe der Tabellen rechnerisch beschrittene Weg läßt sich auch geometrisch durchführen. Dazu sind nur gemäß der Tab. 4 der ersten Mitteilung und den Niggli-Tabellen, S. 144 ff., die strukturell verschiedenen $\{S\}$ im Elementarkörper jeder R.G. explizite aufzusuchen.

In dieser Figur lassen sich dann die $\{\text{A.G.}_{\{S\}}\}$ gemäß Gleichung

$$\{\text{A.G.}_{\{S\}}\} = \sum_{l=1}^{l=L}{}' \sum_{k=1}^{k=K}{}' \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{\{S\}}}{}' A_{S_k l}^{(v)} \tag{36}$$

entnehmen, denn die in $\{S\}$ enthaltenen S_k sind in der Figur direkt abzulesen, desgleichen die im Symmetriegebiet jeder S_k enthaltenen strukturell verschiedenen Atome $A_{S_k l}^{(v)}$, über welche die dreifache Summation zu erstrecken ist, indem man gemäß der ersten Summation alle aus $A_{S_k l}^{(1)}$ durch $\{S\}$ abgeleiteten $A_{S_k l}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots m_{S_k}^{\{S\}}$) zu einer homogenen Partikelgruppe zusammenfaßt, dann für alle strukturell verschiedenen $A_{S_k l}^{(v)}$ in den verschiedenen Symmetriegebieten σ_k des S_k, welche in S enthalten sind, das gleiche tut und gemäß der zweiten und dritten Summation alle diese homogenen Partikelgruppen zu der Matrix $\{\text{P.G.}_{\{S\}}\}$ vereinigt. Auch die in diesen Matrixgruppen enthaltenen A.G._S und $\text{A.G.}_{\mathfrak{Z}_\varrho}$ lassen sich unmittelbar der Figur entnehmen, indem man die Gleichungen ihrer Matrixgruppen in derselben Weise wie (36) geometrisch deutet[1]).

Wir schließen hiermit den systematischen Teil dieser Mitteilung ab und wenden uns der physikalischen Bedeutung der Atomgruppen im Kristall zu.

---

[1]) Eine ausführlichere Darstellung der geometrischen Methode und der Diskussion aller $\text{P.G.}_{\mathfrak{Z}}$, welche im Diskontinuum quantitativ durch dieselbe Formel dargestellt werden, wird bei der Erörterung des Kristallbaus gegeben werden.

Digitized by Google

2. Hauptteil.

Die physikalische Bedeutung der Atomgruppen.

Die bisherigen Überlegungen waren rein geometrischer Natur, und es fragt sich nun, ob bzw. welche physikalische Bedeutung diesen rein geometrisch definierten Atomgruppen zukommt.

Zu diesem Zweck betrachten wir das interatomare Kraftfeld im Gitter, also kurz die Kohäsionskräfte des Kristalls.

Da wir keinerlei spezielle Annahmen über dieses Kraftfeld einführen wollen, so wissen wir über dasselbe nur, daß es durch alle Decktransformationen des Diskontinuums in sich übergeht; anderenfalls wäre ja der Kristall bezüglich seines interatomaren Kraftfeldes nicht mehr als homogenes Diskontinuum aufzufassen.

Wir können nun nach denjenigen Atommengen M im Kristall fragen, welche physikalisch dadurch ausgezeichnet sind, daß jedes Atom von M mit M durch stärkere Kräfte verbunden ist als mit allen übrigen nicht in M enthaltenen Atomen im Gitter; Atommengen, denen im Gitter die genannte Eigenschaft zukommt, sollen Dynaden des Kristalls genannt werden; ihre Existenz im Kristall bedarf keines besonderen Beweises, da offenbar jedes Atom für sich als Spezialfall einer Dynade aufgefaßt werden kann; es gibt also in jedem Kristall Dynaden, wenn es auch vorkommen kann, daß sie nur aus einem einzigen Atom bestehen.

Als Definition der Dynaden ergibt sich:

> Eine beliebig im Gitter herausgegriffene Menge M von Atomen soll eine „Dynade" genannt werden, wenn jedes Atom durch stärkere Kräfte an die Menge M als an jede beliebige nicht in M enthaltene Atommenge gebunden ist. (42)

Wir wollen nun streng beweisen, daß die oben abgeleitete Systematik der Atomgruppen bezüglich der im Gitter möglichen Dynaden des Kristalls dieselbe Vollständigkeit beansprucht wie die Systematik der 230 R.G. für die Kristalle selbst.

Betrachten wir zu diesem Zweck einen Kristall, der in einer bestimmten R.G. kristallisiert. Es sei Δ_1 eine beliebige aber bestimmte Dynade im Kristall, dann kann jede zu Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n durch eine Decktransformation s_{1n} des Kristalls aus Δ_1 abgeleitet werden.

Haben nun Δ_1 und Δ_n ein Atom, z. B. A, gemeinsam, so führt die Decktransformation s_{1n} die Kräfte, welche A mit Δ_1 verbinden, in identische über, welche A mit Δ_n verbinden; definitionsgemäß ist aber jedes Atom der Dynade Δ_1, also auch A, durch stärkere Kräfte an Δ_1 als an jede nicht in Δ_1 enthaltene Atommenge gebunden, es muß somit Δ_n in Δ_1 enthalten sein, und da Δ_1 und Δ_n strukturell gleichwertig sind, so muß Δ_1 identisch mit Δ_n sein. Somit ist bewiesen, daß jede mit Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n alle Atome mit Δ_1 gemeinsam haben muß, wenn sie ein Atom gemeinsam hat; oder mit anderen Worten:

> Jede Dynade des Kristalls ist eine Atomgruppe. Mithin beansprucht die in dieser Mitteilung gegebene Systematik der Atomgruppen bezüglich der in einem Kristall möglichen Dynaden dieselbe Vollständigkeit wie die Systematik der 230 R.G. für die Kristalle. (43)

Die oben abgeleitete Bestimmung aller Atomgruppen im Gitter bildet demnach die geometrische und rechnerische Grundlage für eine quantitative Theorie des Kristallbaus, welche in den nächsten Mitteilungen entwickelt wird.

Digitized by Google

Anhang.

1. Bezüglich der Ableitung dieser Tabelle sei bemerkt, daß zunächst die zu jedem S gehörigen S_k (in der Tab. 5 gesperrt gedruckt) direkt der Tab. 6 der ersten Mitteilung entnommen werden können; indem man in ihr S aufsucht und alle Punktsymmetriegruppen, von welchen ein Pfeil zu S führt als S_k ansieht.

Um nun die in jeder S_k enthaltenen $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ zu finden, muß man auf die Niggli-Tabelle, S. 132ff., zurückgreifen und für jede Punktsymmetriegruppe S explizite prüfen, welche der 32 Symmetriegruppen in ihr enthalten sind.

Auch folgender geometrischer Weg, welcher den Unterschied zwischen den S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ deutlich hervortreten läßt, führt zu demselben Resultat. Um alle in S enthaltenen S_k aufzusuchen, können wir S im Raum isoliert betrachten und von allen übrigen Symmetrieelementen des Diskontinuums absehen, da ja in S_k keines der übrigen Symmetrieelemente enthalten sein darf. Nunmehr kann die Bestimmung von S_k leicht explizite durchgeführt werden, indem alle Punktsymmetrieelemente von S räumlich gemäß der Niggli-Tabelle, l. c. S. 132, konstruiert und die Punktsymmetriegruppen aller möglichen Partikellagen in dieser Figur gemäß (2) der ersten Mitteilung direkt abgelesen werden.

Liegt nämlich eine Partikel der P.G.$_S$ auf keinem der Punktsymmetrieelemente von S, also in allgemeiner Lage, so wird sie auch von keinem der Symmetrieelemente von S in sich selbst übergeführt; ihre Punktsymmetriegruppe $S_1 = C_1$.

Liegt ferner eine andere Partikel auf einem oder mehreren der Punktsymmetrieelemente von S, so ist ihre Punktsymmetriegruppe S_k gleich der Gruppe von Punktsymmetrieelementen von S, auf welchen die Partikel liegt.

Wollen wir alle Punktsymmetriegruppen S_k feststellen, welche in S enthalten sind, so haben wir nur nach obigem Schema systematisch vorzugehen und zuerst eine Partikel zu betrachten, die auf keinem, dann eine Partikel, die auf 1, 2, 3 usw. Punktsymmetrieelementen der S liegt, und ihre Punktsymmetriegruppe S_k abzulesen. Da jede Punktsymmetriegruppe S nur eine kleine endliche Anzahl Symmetrieelemente enthält, so ist nach wenigen Schritten das Verfahren beendet; man erhält dabei für jede Punktsymmetriegruppe S alle und nur die in Tab. 5 fettgedruckten S_k.

Will man alle in S enthaltenen Symmetriegruppen, also alle S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$, finden, so kann man folgendermaßen vorgehen:

Man konstruiert zunächst wieder räumlich isoliert die Punktsymmetriegruppe S und läßt nun auf ein unsymmetrisches Partikel $P_{C_1}^{(1)}$, in allgemeiner Lage C_1, die Punktsymmetriegruppe S wirken, dabei entsteht aus $P_{C_1}^{(1)}$ eine Partikelgruppe $\sum_{\nu=1}^{\nu=m_{C_1}^{(S)}} P_{C_1}^{(\nu)}$, wobei $m_{C_1}^{(S)}$ durch Tab. 1 der ersten Mitteilung gegeben ist.

Betrachtet man nun alle Kombinationen erster, zweiter ... $m_{C_1}^{(S)}$ter Klasse dieser $m_{C_1}^{(S)}$ Partikeln und sucht die Symmetriegruppe jeder dieser Kombinationen auf, so erhält man alle in S enthaltenen Σ, also alle S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$.

Die Bedeutung dieser Systematik für das Diskontinuum im allgemeinen erkennt man am besten durch einen Blick auf die Niggli-Tabelle S. 404ff.

Sucht man dort die in jeder Kristallklasse S alle möglichen Symmetriebedingungen einer Punktlage auf, so erhält man nur die in obiger Tabelle als S_k und $\mathfrak{S}_\varrho^{(k)}$ angegebenen.

Berücksichtigt man noch, daß die Symmetriegruppe der Kristallklasse aus jedem Raumsystem der Kristallklasse S dadurch abgeleitet werden kann, daß man im Raumsystem die

Digitized by Google

Translationsperioden gegen Null konvergieren läßt und so das Diskontinuum in ein Scheinkontinuum überführt, wobei je eine isomorphe Parallelschar von Gittersymmetrieelementen des Diskontinuums in ein Punktsymmetrieelement von S zusammenfällt, so kann man sich umgekehrt jede Symmetriegruppe S einer Kristallklasse in die in ihr enthaltenen Symmetriegruppen aufgespalten und zum Diskontinuum auseinandergezogen denken; in der Tat läßt sich auf diese Weise aus den 32 Kristallklassen die Systematik der 230 R.G. in neuer Form ableiten, doch soll hier darauf nicht näher eingegangen werden, und es sei nur bemerkt, daß das Problem, alle Symmetriebedingungen aufzusuchen, welche einer Punktlage im Diskontinuum einer R.G. der Kristallklasse S zukommen können, mit dem hier behandelten Problem, alle Symmetriegruppen Σ aufzusuchen, welche in S enthalten sind, wesentlich identisch ist.

2. Sind A_1 und A_2 zwei strukturell gleichwertige Partikel derselben P.G.$_S$, so muß die Decktransformation D_{12}, welche A_1 in A_2 überführt, nach (5), zur Punktsymmetriegruppe S, gehören; die P.G.$_S$ kann also von allen mit einer Partikel A_1 strukturell gleichwertigen Partikeln nur diejenigen enthalten, welche aus A_1 durch ein Symmetrieelement von S abgeleitet werden können, andererseits müssen aber alle zu S gehörigen Decktransformationen gemäß (3) A_1 in Partikel überführen, welche zu P.G.$_S$ gehören.

Die Gesamtheit der in P.G.$_S$ enthaltenen mit A_1 strukturell gleichwertigen Partikeln wird also von allen und nur den Symmetrieelementen von S in sich übergeführt; es folgt somit aus (1):

> Die Gesamtheit der in einer P.G.$_S$ mit der Punktsymmetriegruppe S enthaltenen strukturell gleichwertigen Partikeln bildet eine homogene Partikelgruppe p.g.$_S$ mit der Punktsymmetriegruppe S. (27)

3. Es sei S die Punktsymmetriegruppe einer P.G.$_S$, ferner S_k die Punktsymmetriegruppe einer P.G.$_{S_k}$, welche in P.G.$_S$ enthalten ist, so daß jede Partikel A von P.G.$_{S_k}$ gleichzeitig eine Partikel von P.G.$_S$ ist; wir fragen nun nach der Beziehung zwischen S und S_k und überlegen dazu folgendes:

Jede Decktransformation s_k von S_k führt nach (3) A in eine Partikel A' derselben P.G.$_{S_k}$ über, und da sowohl A wie auch A' als Partikel von P.G.$_{S_k}$ gleichzeitig Partikeln von P.G.$_S$ sein müssen, so führt s_k mindestens zwei Partikeln derselben P.G.$_S$ ineinander und daher nach (5) die ganze P.G.$_S$ in sich selbst über; jedes s_k ist also auch eine Decktransformation von S, und die Punktsymmetriegruppe S_k ist somit in der Punktsymmetriegruppe S ganz enthalten. Berücksichtigen wir nun, daß an der ganzen Überlegung nichts geändert wird, wenn die ganze P.G.$_{S_k}$ nur aus der einen Partikel A besteht, und daß die Tab. 2 und 3 der ersten Mitteilung die Beziehungen angeben, welche erfüllt sein müssen, damit S_k in S enthalten ist, so folgt:

> Eine P.G.$_S$ mit der Punktsymmetriegruppe S enthält nur solche Partikeln A_{S_k} und P.G.$_{S_k}$, deren Punktsymmetriegruppen S_k in S enthalten sind, d. h. deren S_k und S den in Tab. 2 und 3 der ersten Mitteilung gegebenen Beziehungen genügen. (29)

4. Es sei $A^{(1)}_{S_k}$ eine Partikel der P.G.$_S$ und S_k die Punktsymmetrie- oder Deckgruppe der Partikel $A^{(1)}_{S_k}$, dann besteht die p.g.$_S$ in P.G.$_S$, welche $A^{(1)}_{S_k}$ enthält nach (28) aus allen und nur den Partikeln, deren Lage aus $A^{(1)}_{S_k}$ durch Wirkung der Punktsymmetriegruppe S abgeleitet werden kann. Jede Partikellage A_{S_k} wird nun durch alle und nur die Decktransformationen von S_k in sich übergeführt; führen nun diese Decktransformationen von S_k einen Punkt A_{C_1} in allgemeiner Lage in $m^{(S_k)}_{C_1}$-Punkte über, so bilden diese $m^{(S_k)}_{C_1}$-Punkte A_{C_1} nach (27) eine homogene Punktgruppe p.g.$_S$, und A_{S_k} kann als ihr Deckpunkt angesehen werden.

Andererseits führen die Decktransformationen von S den Punkt A_{C_1} in $m^{(S)}_{C_1}$-Lagen über, und es bilden diese $m^{(S)}_{C_1}$-Punkte A_{C_1} nach (27) eine homogene Punktgruppe p.g.$_S$; diese muß A_{C_1} sowie alle durch die Punktsymmetriegruppe S_k aus A_{C_1} abgeleiteten Punkte, also die ganze

Digitized by Google

Punktgruppe p.g.$_{S_k}$, enthalten, da alle Symmetrieelemente von S_k nach (29) auch Symmetrieelemente von S sind; berücksichtigen wir nun, daß jede Decktransformation von S, welche nicht gleichzeitig eine Decktransformation von S_k ist, die aus A_{C_1} durch Wirkung von S_k abgeleitete p.g.$_{S_k}$ in eine p.g.$'_{S_k}$ überführt, welche nach (3) mit der p.g.$_{S_k}$ keinen Punkt gemeinsam hat, so folgt nach (25), daß die p.g.$_{S_k}$ und somit auch ihr Deckpunkt A_{S_k} so oft in der p.g.$_S$ enthalten ist, als der Quotient

$$m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{C_1}^{(S)}}{m_{C_1}^{(S_k)}}$$

angibt.

5. Es sei M_1 eine beliebige Summe homogener Partikelgruppen p.g.$_{Sl}$ derselben Punktsymmetrie- bzw. Deckgruppe S, so daß

$$\mathrm{M}_1 = \sum_{l=1}^{l=l_1} \text{p.g.}_{Sl}$$

ist, ferner sei

P_S die allgemeine Punktlage im Symmetriegebiet σ von S, dann führt wegen (3) einerseits jede Decktransformation D von S jede p.g.$_{Sl}$, somit auch ihre Summe M_1 nur in sich über — und andererseits führt jede Decktransformation D' des Diskontinuums, welche nicht zu S gehört, jede p.g.$_{Sl}$ in eine p.g.$'_{Sl}$ über, welche mit p.g.$_{Sl}$ keine Partikel gemeinsam hat; die Summe M_1 der p.g.$_{Sl}$ geht dann durch jede D' in eine Summe M'_1 der p.g.$'_{Sl}$. Um nun zu entscheiden, wann M_1 eine P.G.$_S$ ist, haben wir gemäß (1) zu untersuchen, wann M_1 und M'_1 eine Partikel gemeinsam haben können.

Es sei

p.g.$^{(1)}_{S1}$ und p.g.$^{(S)}_{S2}$ zwei beliebige p.g.$_{Sl}$,

p.g.$^{(r)}_{S1}$ und p.g.$^{(r)}_{S2}$ die mit p.g.$^{(1)}_{S1}$ bzw. p.g.$^{(1)}_{S2}$ im Diskontinuum strukturell gleichwertigen,

ferner sei

$P_1^{(1)}$ eine beliebige Partikel aus p.g.$^{(1)}_{S1}$,

$P_2^{(1)}$ eine beliebige Partikel aus p.g.$^{(1)}_{S2}$,

dann stehen nur zwei Möglichkeiten zur Diskussion:

a) Es gibt unter den p.g.$_{Sl}$ mindestens zwei, sie seien mit p.g.$^{(1)}_{S1}$ und p.g.$^{(1)}_{S2}$ bezeichnet, derart, daß eine Partikel der einen, also $P_1^{(1)}$, mit einer Partikel der anderen, $P_2^{(1)}$, strukturell gleichwertig ist.

b) Es gibt unter den p.g.$_{Sl}$ keine zwei, welche die unter a) gegebene Eigenschaft haben, so daß, wie immer man aus ihnen p.g.$_{S1}$ und p.g.$_{S2}$ herausgreift, $P_1^{(1)}$ strukturell ungleichwertig ist mit $P_2^{(1)}$.

α) $P_1^{(1)}$ und $P_2^{(1)}$ sind strukturell gleichwertig: es gibt dann eine Decktransformation D_{12} des Diskontinuums, welche eine Partikel $P_1^{(1)}$ aus p.g.$^{(1)}_{S1}$ in eine nicht zur p.g.$^{(1)}_{S2}$ gehörige Partikel $P_2^{(1)}$ überführt; wegen (5) kann daher D_{12} nicht zu S gehören und muß die p.g.$^{(1)}_{S2}$ in eine p.g.$^{(2)}_{S1}$ überführen, welche mit der p.g.$^{(1)}_{S1}$ keine Partikel gemeinsam hat; lassen wir nun D_{12} auf M_1 wirken, so wird M_1 in ein M_2 übergeführt, welche mit M_1 die Partikeln $P_2^{(1)}$ gemeinsam hat, denn $P_2^{(1)}$ ist als Partikel von p.g.$^{(1)}_{S2}$ in M_1 und als Partikel von p.g.$^{(2)}_{S1}$ in M_2 enthalten; wegen (1) ist dann M_1 keine Partikelgruppe.

β) $P_1^{(1)}$ und $P_2^{(1)}$ sind strukturell ungleichwertig. Jede Decktransformation D' des Diskontinuums, welche nicht zu S gehört, führt dann p.g.$^{(1)}_{S1}$ in eine p.g.$^{(r)}_{S1}$ über, welche weder mit p.g.$^{(1)}_{S1}$ noch wegen b) mit einer p.g.$^{(r)}_{Sl}$ (für $l \neq 1$) eine Partikel gemeinsam haben kann; da für jede p.g.$^{(1)}_{Sl}$ (für $l = 1, 2 \ldots l \ldots l_1$) dasselbe wie für p.g.$^{(1)}_{S1}$ gilt, so folgt, daß auch M_1 und die durch D'

Digitized by Google

aus ihr abgeleitete M_1' keine Partikel gemeinsam haben können, M_1 ist also nach (1) selbst eine P.G.$_S$.

Schreibt man die Gleichung

$$M_1 = \sum_{l=1}^{l=l_1} \text{p.g.}_{Sl}$$

ausführlicher, indem man berücksichtigt, daß jede p.g.$_{Sl}$ aus $m_{S_k}^{(S)} = \frac{m_{C_1}^{(S)}}{m_{C_1}^{(S_k)}}$ strukturell gleichwertigen Partikeln $P_{S_k l}^{(r)}$ (für $v = 1, 2 \ldots m_{S_k}^{(S)}$) besteht, deren S_k in S, nach (40), enthalten sein müssen, so ergibt sich

$$M_1 = \sum_{l=1}^{l=l_1} \sum_{v=1}^{v=m_{S_k}^{(S)}} P_{S_k l}^{(r)},$$

wobei die erste Summation zufolge den Überlegungen a) und b) über alle und nur strukturell ungleichwertige Partikeln P_{Sl} erstreckt werden darf, w. z. b. w.

6. Der Beweis wird genau wie in der Anm. 3 geführt, nur daß an die Stelle von S jetzt Σ tritt.

7. Läßt man auf eine P.G.$_{\Sigma_1}^{(1)}$ im Diskontinuum eine Symmetriegruppe Σ, welche Σ_1 enthält, wirken, und bezeichnet die Gesamtheit der dadurch entstandenen P.G.$_{\Sigma_1}^{(r)}$ für $(v=1,2 \ldots v \ldots {}^{(\Sigma)}_{\Sigma_1})$ mit M_1, so wird M_1 durch alle Decktransformationen D von Σ nur in sich und durch jede zu Σ gehörige D' in eine M_1' übergeführt, welche mit M_1 keine Partikel gemeinsam hat, da die P.G.$_{\Sigma_1}^{(r)}$ von M_1' mit keinem der P.G.$_{\Sigma_1}^{(r)}$ eine Partikel gemeinsam haben können. Somit ist gezeigt, daß M_1 eine P.G.$_\Sigma$ ist, welche die P.G.$_{\Sigma_1}^{(1)}$ enthält, w. z. b. w.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine vollständige Systematik für alle in einem Kristall dynamisch definierten Atomgruppen, Dynaden genannt, abgeleitet.

2. Es wurden Tabellen angegeben, welche gestatten, alle Atomgruppen des Kristalls bei gegebenem Gitter direkt abzulesen.

Herrn Prof. A. Reis, Herrn Dr. M. Polanyi und Herrn Dr. H. Mark, welche die Arbeit in Diskussionen mit dem Verfasser gefördert haben, sowie Herrn Prof. R. O. Herzog, in dessen Institut ich einen Teil dieser durchführen durfte, möchte ich hiermit meinen besten Dank aussprechen. Herrn Prof. P. Niggli, dessen Werken ich die meiste Anregung zur Ableitung des obigen Tabellenwerkes verdanke, bin ich auch für einen wichtigen Rat bei der Korrektur zu Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft und der van't-Hoff-Stiftung bin ich für die zur Durchführung der Arbeiten bewilligten Mittel zu besonderem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 17. April 1925.

Für die Redaktion verantwortlich: W. von Moellendorff, Berlin-Schlachtensee. — Verlag von Julius Springer in Berlin W.

Digitized by Google

Digitized by Google

Mitteilungen
aus dem
Materialprüfungsamt
und dem
Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung
zu Berlin-Dahlem

Sonderheft Nr. III

Inhalt

Bauer, O. und **H. Arndt.** Über die Einwirkung von Zink, Zinn, Aluminium und Magnesium auf kupferoxydulhaltiges Kupfer 1
Hansen, M. Der Aufbau des Rotgusses 16
Hansen, M. Über die magnesiumreichen Kupfermagnesiumlegierungen 21
Bauer, O. und **G. Sachs.** Die Bedeutung des Gußgefüges für die Eigenschaften von Kupfer 28
Seidl, E. und **E. Schiebold.** (Unter Mitwirkung von **Charlotte Zierold,** Berlin.) Das Verhalten von Industriekupfer bei der Beanspruchung; erläutert bei Kaltbehandlung. Bedeutung der Kristalltextur und der dadurch bedingten Verteilung von Kupferoxydul und Gasporen 42
Bauer, O. und **O. Vollenbruck.** Härtebestimmungen und Spannungsmessungen mit Zink-Kupfer-Legierungen 68
Sachs, G. Einige Beobachtungen an Aluminium und Aluminiumlegierungen 74
Bauer, O. und **O. Vollenbruck.** Die Eigenschaften des Scleronmetalls 78
Fiek, G. und **G. Sachs.** Seigerungen und Festigkeitseigenschaften 88
Sachs, G. Werkstoffprüfung und Werkstoffeigenschaften. Bemerkungen über die Bedeutung des Zugversuches 93
Kuntze, W. und **G. Sachs.** Der Zugversuch am Flachstab 99
Sachs, G. Beitrag zum Härteproblem 109
Sachs, G. und **E. Seidl.** Örtlicher Massenausgleich unter der Wirkung örtlich angreifender Kräfte in Technik und Geologie 120
Sachs, G. Anwendung der Röntgenstrahlen für die Werkstoffuntersuchung 130
Schiebold, E. und **G. Sachs.** Graphische Bestimmung der Gitterorientierung von Kristallen mit Hilfe des Laue-Verfahrens. Gesetzmäßiges Wachstum von Aluminiumkristallen bei der Rekristallisation 142
v. Göler und **G. Sachs.** Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle I 150
v. Göler und **G. Sachs.** Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle II 162
Sachs, G. und **E. Schiebold.** Rekristallisation und Entfestigung im Röntgenbild . . . 173
Karnop, R. und **G. Sachs.** Versuche über die Rekristallisation von Metallen 178
v. Göler und **G. Sachs.** Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. I. Geometrische Grundlagen 189
Karnop, R. und **G. Sachs.** Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. II. Experimenteller Teil 198
Weissenberg, K. Kristallbau und chemische Konstitution.
I. Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung 213
II. Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle 222
III. Die Analyse des Kristallbaues 230

Mit 434 Abbildungen

Berlin
Verlag von Julius Springer
1927

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Zink, Zinn, Aluminium und Magnesium auf kupferoxydulhaltiges Kupfer.

Von **O. Bauer** und **H. Arndt**[1]).

Diffusions- und Lösungsvorgänge.

Der sich während der Erstarrung von Mischkristallen vollziehende Ausgleich zwischen fester und flüssiger Phase beruht auf Diffusion. Je größer die Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten ineinander ist, um so leichter stellt sich das Gefügegleichgewicht ein, um so weniger neigen die betreffenden Legierungen zu interkristallinen und zu Blockseigerungen[2]). Die Kenntnis der Diffusionsgeschwindigkeit zweier Stoffe ineinander ist daher nicht nur von theoretischem, sondern auch von hohem praktischem Interesse.

Über die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zweier Stoffe in festem Zustand liegen einige Arbeiten vor. Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten von flüssigen in feste Metalle stößt auf versuchstechnische Schwierigkeiten, da stets Lösungserscheinungen nebenhergehen.

Über die Diffusion der Begleitelemente des Eisens in festes Eisen haben Arnold und McWilliam[3]) sowie A. Fry[4]) Untersuchungen veröffentlicht.

R. J. Anderson[5]) führte Versuche über die Diffusion von festem Kupfer und flüssigem Aluminium durch. Er stellte lediglich fest, daß der Grad der Diffusion (Löslichkeit) abhängig ist von der Temperatur des Bades und von der Größe und Form des zugefügten Kupfers.

Bruni und Meneghini[6]) stellten auf galvanischem Wege dünne Schichten der Metallpaare Kupfer-Nickel, Kupfer-Silber und Silber-Gold her und versuchten die Diffusion der Metalle beim Glühen unterhalb der Schmelztemperatur der niedrigst schmelzenden Legierung zu verfolgen. Die Diffusionsgeschwindigkeit zahlenmäßig festzustellen, gelang ihnen jedoch nicht.

Fraenkel und Houben[7]) führten für das Metallpaar Gold - Silber eine quantitative Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D für eine bestimmte Temperatur (870°C) durch. Sie fanden $D = 0{,}000037$ qcm je Tag.

---

[1]) Original: Gießerei-Zeitung. Bd. 23, S. 671. 1926.

[2]) Über Blockseigerung siehe: O. Bauer und H. Arndt: Seigerungserscheinungen. Mitt. Materialpr.-Amt Heft 2, S. 79. 1921.

[3]) Arnold und McWilliam: On the Diffusion of Elements in Iron. J. Iron Steel Inst. Bd. 1, S. 85. 1899.

[4]) A. Fry: Die Diffusion der Begleitelemente des technischen Eisens in festes Eisen. Stahl u. Eisen. 1923, S. 1039.

[5]) R. J. Anderson: Diffusion of Solid Copper in Liquid Aluminium. The Metal Ind. 1921, S. 24.

[6]) Bruni und Meneghini: Studien über Mischkristallbildung im festen Zustand an Cu-Ni-, Cu-Ag-, Ag-Au-Legierungen. Internat. Z. f. Metallographie 1912, II., S. 26.

[7]) W. Fraenkel und H. Houben: Studien über die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Gold-Silber-Mischkristallen und Messung des Diffusionskoeffizienten von Gold in Silber bei 870° C. Z. f. anorgan. u. allg. Chem. Bd. 116, S. 1. 1921.

Digitized by Google

Über die Diffusion in Gold-Silber-Mischkristallen berichtet ferner H. Braune[1]) nach Versuchen von H. Hellweg. Braune und Hellweg kommen zu erheblich höheren Werten für D. Sie fanden:

bei 767° C . . . . . $D = 0{,}00011$ qcm je Tag
„ 847° C . . . . . $D = 0{,}00022$ „ „ „
„ 916° C . . . . . $D = 0{,}00052$ „ „ „

O. Bauer und E. Piwowarsky[2]) ließen 100 bzw. 200° C über den Schmelzpunkt erhitztes Zinn, Zink und Aluminium auf Kupferzylinder einwirken. Sie stellten fest, daß Zink und Aluminium ein wesentliches Diffusionsvermögen in festes Kupfer besitzen, während unter den gewählten Versuchsbedingungen flüssiges Zinn bei 332 und 432° C nicht merklich von festem Kupfer aufgenommen wurde. Von einer Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mußte Abstand genommen werden, da sich neben der Diffusion stets noch Auflösungsvorgänge von Kupfer in den flüssigen Metallen abspielten, die genaue Messungen unmöglich machten.

Qualitative Angaben über Diffusionserscheinungen von Metallen ineinander finden sich schließlich noch in den Arbeiten von G. Tammann[3]).

Die nachfolgend beschriebenen Versuche bezweckten, weitere Aufklärung über die Diffusionsvorgänge zu erbringen; ferner versuchten wir festzustellen, wie sich kupferoxydulhaltiges Kupfer in Berührung mit Zink, Zinn, Aluminium und Magnesium in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur verhält.

Versuchsanordnung und Versuchsausführung.

Zur Verwendung gelangten chemisch reines Zink und Zinn. Die Metalle Aluminium und Magnesium waren technisch rein. Zur Erzielung kupferoxydulhaltigen Kupfers wurde

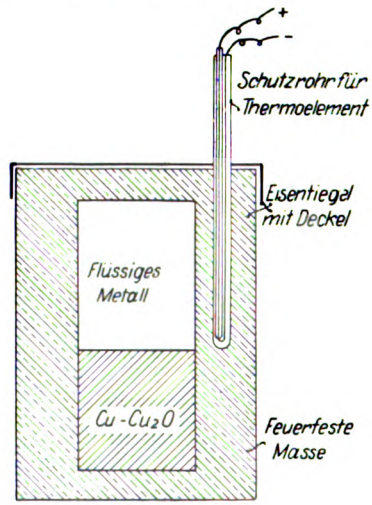


Abb. 1. Versuchsanordnung 1.

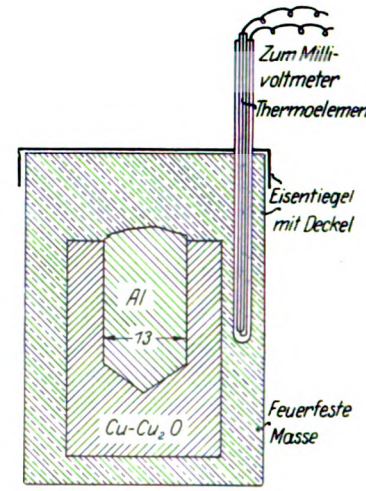


Abb. 2. Versuchsanordnung 2.

eine größere Menge (etwa 5 kg) Elektrolytkupfer im Tiegelofen eingeschmolzen und längere Zeit bei ungehindertem Luftzutritt im Schmelzfluß erhalten. Der erschmolzene Kupferblock war übereutektisch kupferoxydulhaltig.

[1]) H. Braune: Über die Diffusion in Mischkristallen. Z. phys. Chem. Bd. 110, S. 147. 1924.
[2]) O. Bauer und E. Piwowarsky: Versuche über Diffusions- und Auflösungsvorgänge. Metall u. Erz 1923, S. 416. [3]) G. Tammann: Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung. Z. f. anorgan. Chem. Bd. 107, S. 1. 1919.

Digitized by Google

Aus dem Block wurden kleinere Blöckchen von würfeliger bzw. zylindrischer Form herausgeschnitten, die nach Abb. 1 (Versuchsanordnung 1) in feuerfeste Masse eingebettet wurden. Alsdann wurden die etwa 50°C über ihrem Schmelzpunkt erhitzten Metalle Zink und Zinn auf die glattgeschliffene obere Fläche der Kupferblöckchen aufgegossen und der gesamte Tiegelinhalt verschieden lange Zeit bei verschiedenen Temperaturen (siehe weiter unten) erwärmt. Die Temperaturmessung geschah durch ein in die Tiegelwandung (Abb. 1) eingeführtes Thermoelement.

Bei den Metallen Aluminium und Magnesium gelang es nicht, durch Aufgießen der flüssigen Metalle einen innigen metallischen Kontakt mit dem Kupfer zu erzielen, da sich dünne Oxydhäutchen bildeten, die den Kontakt unterbrachen. Aluminium und Magnesium wurden daher in Stangenform nach Maßgabe der Abb. 2 (Versuchsanordnung 2) in ausgebohrte Kupferzylinder kalt eingepreßt. Die weitere Wärmebehandlung geschah wie bei den Metallen Zink und Zinn. Zum Schutz gegen Oxydation wurden die Tiegel in beiden Fällen mit feuerfester Masse verschlossen und abgedichtet.

Die Glühungen wurden in elektrisch geheizten Öfen durchgeführt. Die Glühzeiten betrugen 1, 2, 4, 8, 16 und mehr Stunden; nur bei den Versuchen mit Magnesium wurden zum Teil erheblich kürzere Glühzeiten angewendet. Bei den Glühungen unterhalb der Schmelzpunkte der Legierungsmetalle wurden die Glühungen bis auf drei Tage ausgedehnt. Die Glühdauer rechnete bei allen Metallen vom Zeitpunkt des Erreichens der gewünschten Temperatur bis zum Ausschalten der Wärmezufuhr. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgte im Ofen.

I. Versuchsreihe.

Zink und kupferoxydulhaltiges Kupfer. Diffusionsversuche.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Kupferzylinder (Abb. 3a) hatten 20 mm Durchmesser und 20 mm Höhe; der über dem Kupfer befindliche Zinkzylinder war 30 mm hoch. Bei den Glühungen der Probekörper spielten sich stets zwei Vorgänge nebeneinander ab. Das Zink diffundierte einerseits in das feste Kupfer, andererseits löste es Kupfer auf, bis die der Versuchstemperatur entsprechende Aufnahmefähigkeit des Zinks für Kupfer erreicht war.

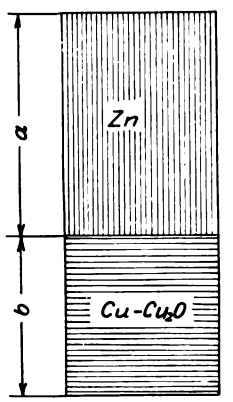


Abb. 3a. Vor dem Versuch.

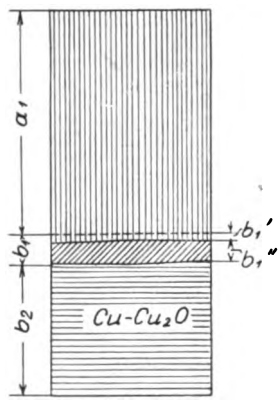


Abb. 3b. Nach dem Versuch.

Diese nebeneinander hergehenden Reaktionen machten, worauf schon Bauer und Piwowarsky[1]) hingewiesen hatten, Messungen des Diffusionskoeffizienten zur Unmöglichkeit; sie gestatteten lediglich qualitative Schlüsse auf die Diffusionsgeschwindigkeit.

Zur Erkennung der Eindringtiefe des Zinks in den Kupferzylinder (Diffusionszone) genügte schwaches Anlassen (bei 150—175°) der durchgeschnittenen und polierten Probekörper, wobei die an der Berührungsfläche zwischen Kupfer und Zink auftretenden α-Mischkristalle scharf ausgeprägte andere Anlauffarben annahmen als das reine Kupfer. Das kupferhaltige Zink zeigt heterogenes Gefüge.

[1]) O. Bauer und E. Piwowarsky: Versuche über Diffusions- und Auflösungsvorgänge. Metall- u. Erz 1923, S. 416.

Digitized by Google

In Zahlentafel 1 sind die Versuchsergebnisse der Versuchsreihe Zink—Kupfer, soweit sie sich messend verfolgen ließen, zusammengestellt:

Zahlentafel 1. Zink — Kupfer.

a	b	c	d	e	f
Nummer des Versuchs	Glühtemperatur °C	Glühzeit in Stunden	Höhenabnahme b_1 des ursprünglichen Kupferzylinders mm	Eindringtiefe b_1'' des Zinks in den Kupferzylinder (Diffusionszone) mm	Bemerkungen
1	375	24	0,2	0,2	Bei den Versuchen 1—12 betrug die Menge der über dem Kupfer stehenden Zinkschicht 67,5 g bzw. 9,5 ccm.
2		72	0,5	0,5	
3	520	1	0,3	0,2	
4		2	0,5	0,3	* Menge der Zinkschicht 14 g bzw. 2 ccm.
5		4	0,75	0,5	
6		8	1,0	0,8	** Menge der Zinkschicht 71 g bzw. 10 ccm.
7		16	1,3	1,1	
8	700	1	0,9	0,7	
9		2	1,5	1,0	
10		4	2,1	1,5	
11		8	2,85	2,0	
12		16	3,75	2,6	
13*	520	24	1,6	1,6	
14**	520	24	2,3	1,3	

Unter „Höhenabnahme des ursprünglichen Kupferzylinders“ ist in Zahlentafel 1, Spalte d, die in Abb. 3b mit b_1 bezeichnete Schicht verstanden. Sie entspricht der durch Lösung von Kupfer im Zink und der durch Diffusion von Zink in das Kupfer verringerten Höhe des ursprünglichen Kupferzylinders b in Abb. 3a. Die Schicht b_1 setzt sich somit, soweit die Versuchstemperatur noch über der Schmelztemperatur des Zinks lag, aus einem bei der betreffenden Temperatur noch flüssigen Anteil (b_1' in Abb. 3b) und einem festen Anteil (b_1'' in Abb. 3b) zusammen. In Spalte e (Zahlentafel 1) ist die durch Diffusion bedingte Eindringtiefe (b_1'' in Abb. 3b) des Zinks in das Kupfer, also die eigentliche Diffusionszone, soweit sie sich metallographisch feststellen ließ, angegeben. In Abb. 4 sind die Versuchsergebnisse 1—12 aus Zahlentafel 1 graphisch aufgetragen, wobei 0,2 mm = 100 gesetzt sind.

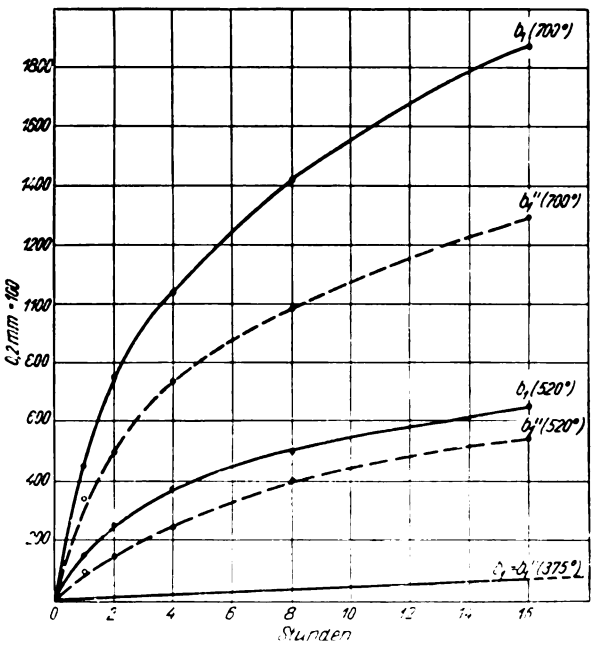


Abb. 4. Zink — Kupfer. b_1 Höhenabnahme des ursprünglichen Kupferzylinders, b_1'' Eindringtiefe des Zinks in den Kupferzylinder.

Aus Zahlentafel 1 und Abb. 4 geht folgendes hervor:

Digitized by Google

1. Die Lösungs- und Diffusionsgeschwindigkeit von Zink in Kupfer und umgekehrt ist eine Funktion von Zeit und Temperatur. Je höher die Temperatur über dem Schmelzpunkt des Zinks liegt, um so schneller diffundieren beide Metalle ineinander.

2. Wie die Versuche 1 und 2 (Zahlentafel 1) zeigen, kommt die Diffusion, selbst wenn sich beide Metalle in festem Zustand befinden, nicht zum Stillstand, nur verläuft sie alsdann erheblich träger.

3. Die Mengenverhältnisse der miteinander in Berührung stehenden Metalle beeinflussen ebenfalls die Lösungs- und Diffusionsgeschwindigkeit. Steht wenig Zink mit viel Kupfer in Berührung (Versuch 13 und 14 in Zahlentafel 1), so sättigt sich das Zink schnell mit der der bebetreffenden Versuchstemperatur entsprechenden Kupfermenge und das Kupfer geht nicht mehr in Lösung, die Diffusion von Zink in Kupfer schreitet jedoch weiter. Die Eindringtiefe b_1' des Zinks in den Kupferzylinder ist infolgedessen bei Versuch 13 größer als bei Versuch 14, da bei ersterem nur wenig Zink mit Kupfer in Berührung stand, so daß die Sättigungsgrenze des Zinks für Kupfer schnell erreicht wurde.

Das Kleingefüge in den Diffusionsschichten.

In der unmittelbar mit dem Kupfer in Berührung stehenden festen Schicht b_1'' (Abb. 3b) traten sämtliche in Kupfer-Zink-Legierungen vorkommenden Gefügebestandteile, soweit sie bei den betreffenden Versuchstemperaturen noch beständig waren, zonenweise übereinander auf. Unter Zugrundelegung des in Abb. 5 wiedergegebenen Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes der Kupfer-Zink-Legierungen sind in den Abb. 6a und 6b, die Gefügebestandteile aus Schicht b_1'' (Abb. 6a) und nach der Erstarrung aus Schicht b_1' (Abb. 6b) in 75facher linearer Vergrößerung wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um einen Probekörper (Abb. 3a), der nach Versuchsanordnung 1 (Abb. 1) 24 Stunden bei 700°C erhitzt worden war.

Unmittelbar an das kupferoxydulhaltige Kupfer schließt sich in Abb. 6a eine dünne Zone von α-Mischkristallen an, die allmählich in $\alpha + \beta'$- Gefüge übergeht. Darauf folgt eine recht breite Zone von β'-Mischkristallen, die in ihren oberen Teilen bereits kleine Einsprenglinge von γ-Mischkristallen aufweisen und allmählich in $\beta' + \gamma$-Gefüge übergehen. Ziemlich scharf abgegrenzt tritt alsdann reines γ-Gefüge auf.

An das γ-Gefüge schließt sich eine bei der Temperatur von 700°C noch flüssige Schmelze (b_1' in Abb. 3b) an, die nach der Erstarrung aus $\gamma + (\gamma + \varepsilon)$ aufgebaut ist (siehe Abb. 6b) und allmählich in kupferfreies Zink (a_1 in Abb. 3b) übergeht.

Die Dicke der verschiedenen Diffusionszonen (α, $\alpha + \beta'$ usw.) schwankt weitgehend. Je länger die Versuchszeit und je höher die Versuchstemperatur, um so schmaler war in der Regel die zinkarme α-Mischkristallzone im Verhältnis zu den schneller breiter werdenden zinkreicheren übrigen Zonen.

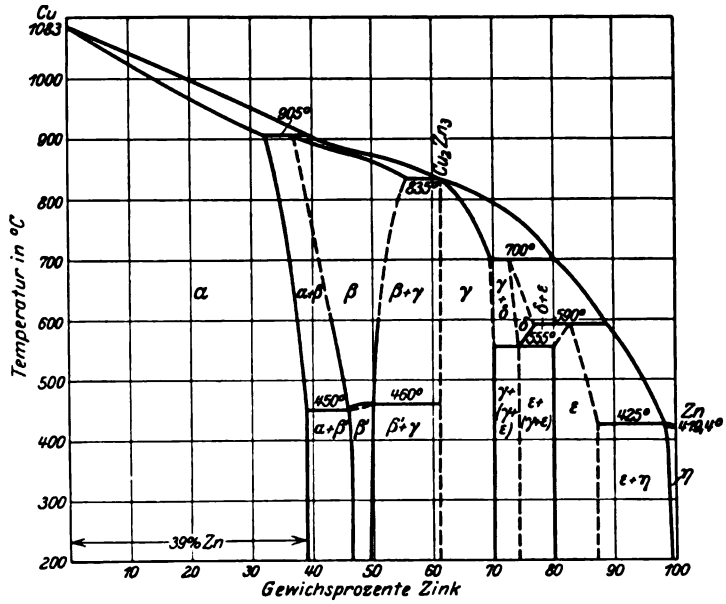


Abb. 5. Zink — Kupfer.

Digitized by Google

12707
12708
12709

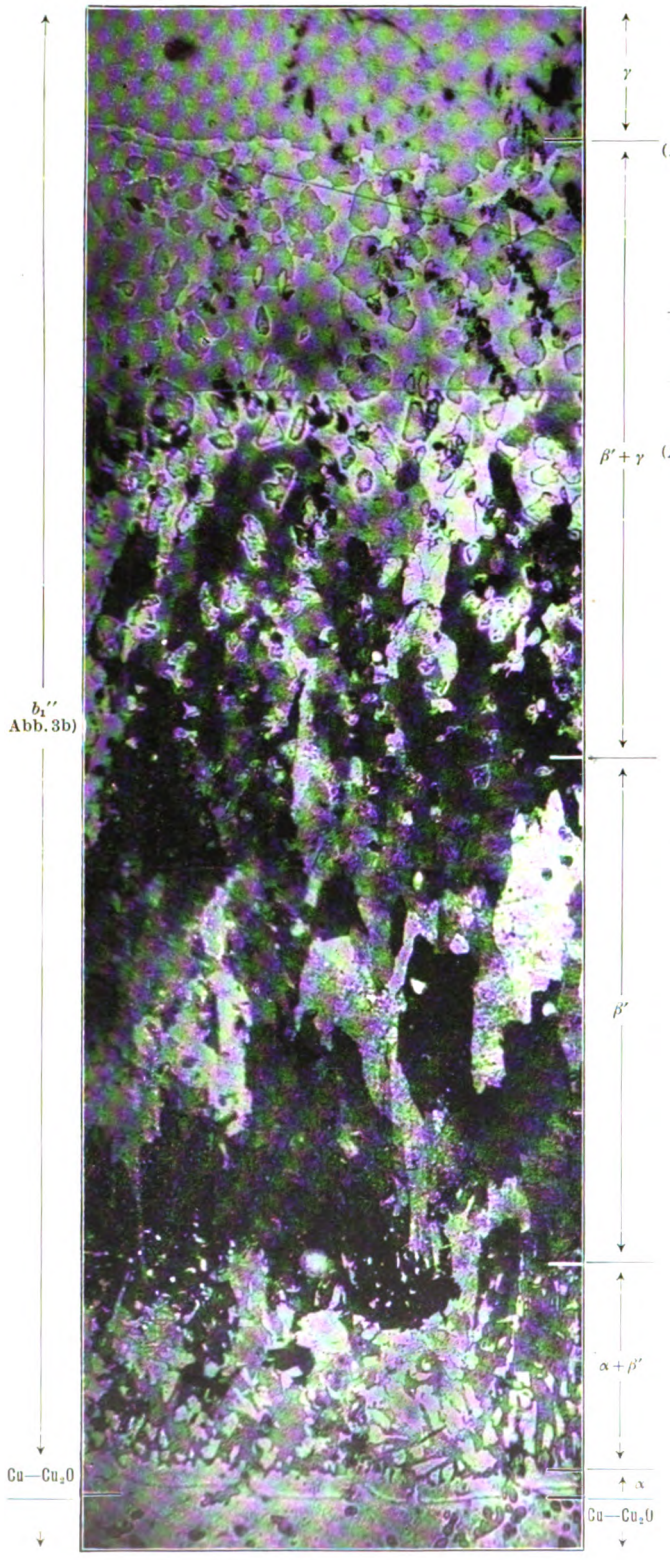


Abb. 6a. Zink und Kupfer. 24 Stunden bei 700° erhitzt. V = 75 ×.

12710

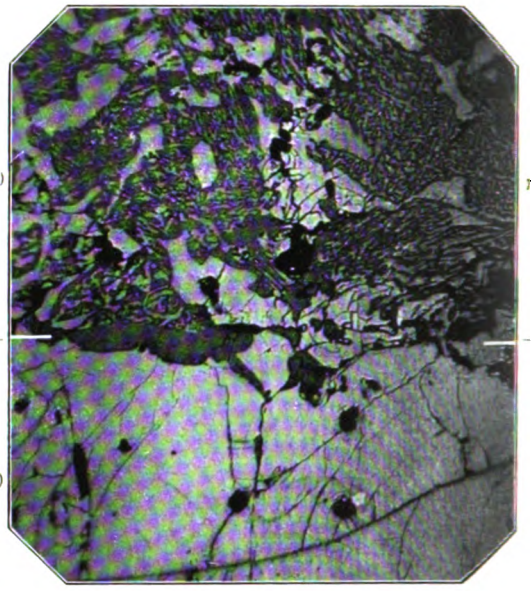


Abb. 6b. Fortsetzung von Abb. 6a. 24 Stunden bei 700° erhitzt. V = 75 ×.

Das Verhalten des Kupferoxyduls.

Die Art der Einwirkung des in das Kupfer diffundierenden Zinks auf die Kupferoxydul-einschlüsse ist aus den Lichtbildern Abb. 7 bis 9, ersichtlich. Das Kupferoxydul wird zunächst nach der Formel

$$Zn + Cu_2O = ZnO + 2Cu$$

12711

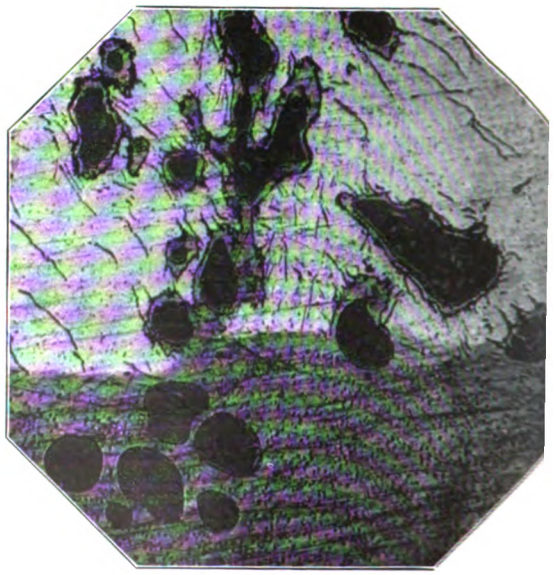


Abb. 7. Beginnende Reduktion der Kupferoxyduleinschlüsse durch Zink unter Bildung von Zinkoxyd. V = 200 ×.

Digitized by Google

zu metallischem Kupfer unter Bildung von Zinkoxyd reduziert. Abb. 7 (V = 200) läßt den Verlauf der Reduktion deutlich erkennen. Die Probe ist 48 Stunden bei 520° C geglüht worden. Der untere Teil der Abb. 7 zeigt primäre Kupferoxyduleinschlüsse im Eutektikum Kupfer-Kupferoxydul. Im oberen Teil, der aus α-Mischkristallen besteht, sind die primären Kupferoxydul-einschlüsse von einem Rand metallischen Kupfers umhüllt; das metallische Kupfer wird wieder von einer dünnen, im Lichtbild schwarz erscheinenden Schicht von Zinkoxyd eingerahmt. Allmählich diffundiert, ohne durch die lockere Oxydschicht wesentlich behindert zu werden, Zink in die Kupferschicht, bis das Kupfer wieder die Zinkkonzentration der umhüllenden α-Mischkristalle erreicht hat und es erfolgt die Reduktion der nächsten Zone. Abb. 8 (V = 400) zeigt eine Stelle, an der die Reduktion einzelner Kupferoxydulkristalle bereits wesentlich weiter vorgeschritten ist.

Das Spiel setzt sich in der gleichen Weise bis zur völligen Reduktion des Kupferoxyduls fort (siehe Abb. 9, V = 1000): das Zinkoxyd setzt sich schichtenweise in feinen lockeren Häuten ab, wobei die Umrisse der ursprünglichen Kupferoxyduleinschlüsse erhalten bleiben. Der ganze Reduktions- und Oxydationsvorgang vollzieht sich bereits in der *a*-Mischkristallschicht (Abb. 6a).

12712

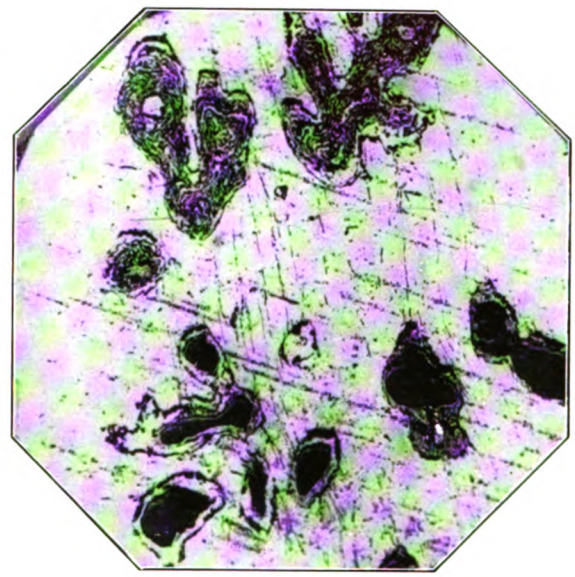


Abb. 8. Weiter fortgeschrittene Reduktion der Kupferoxydul-einschlüsse durch Zink. V = 400 ×.

12713

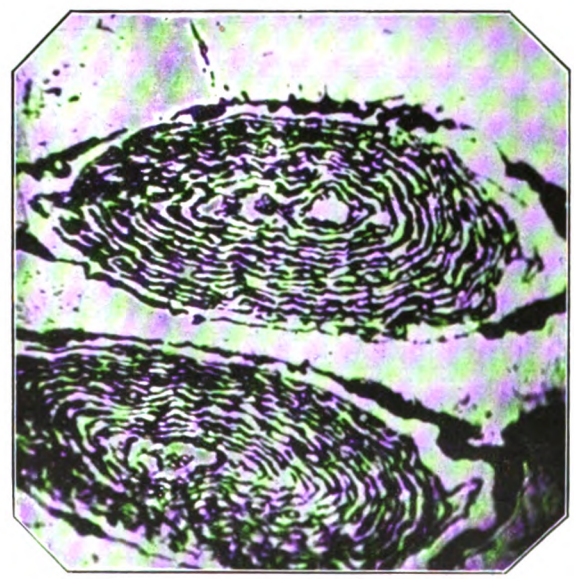


Abb. 9. Kupferoxyduleinschlüsse in Kupfer durch diffundierendes Zink in Zinkoxyd und α-Mischkristalle umgewandelt. V = 1000 ×.

II. Versuche.

Zinn- und kupferoxydulhaltiges Kupfer. Diffusionsversuche.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der ersten Versuchsreihe (siehe auch Abb. 1).

In Zahlentafel 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt und in Abb. 10 graphisch aufgetragen.

Aus Zahlentafel 2 und Abb. 10 geht folgendes hervor:

1. Unterhalb der Schmelztemperatur des Zinns (Versuch 15 und 16) war selbst bei einer Glühtemperatur von 200° C und bei 120 Stunden Einwirkungsdauer noch keine gegenseitige Beeinflussung der beiden

Digitized by Google

Zahlentafel 2. Zinn — Kupfer.

a	b	c	d	e	f
Nummer des Versuchs	Glühtemperatur °C	Glühzeit in Stunden	Höhenabnahme b_1 des ursprünglichen Kupferzylinders mm	Eindringtiefe b_1'' des Zinns in den Kupferzylinder (Diffusionszone) mm	Bemerkungen
15	200	72	—	nicht feststellbar	Bei den Versuchen 15—30 betrug die Menge der über dem Kupferzylinder stehenden Zinnschicht etwa 69,5 g bzw. 9,5 ccm.
16		120	—		
17	330	1	—	nicht feststellbar	* Menge der Zinnschicht etwa 14,6 g = 2 ccm.
18		2	—		
19		4	0,15		** Menge der Zinnschicht etwa 73 g = 10 ccm.
20		8	0,25		
21	500	1	1,4	nicht feststellbar	
22		2	2,0		
23		4	2,5		
24		8	3,05		
25		16	3,5		
26	700	1	2,5	kaum erkennbar	
27		2	3,5	etwa 0,02	
28		4	5,0	etwa 0,03	
29		8	8,2	etwa 0,05	
30		16	11,0	etwa 0,08	
31*	330	96	3,1	etwa 0,1	
32**		96	4,7	kaum feststellbar	
33*	700	48	8,1	etwa 0,5	
34**		48	18,3	etwa 0,1	

Metalle zu erkennen[1]). Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer in Zinn oder von Zinn in Kupfer ist demnach im festen Zustand, wenn überhaupt vorhanden, nur außerordentlich gering.

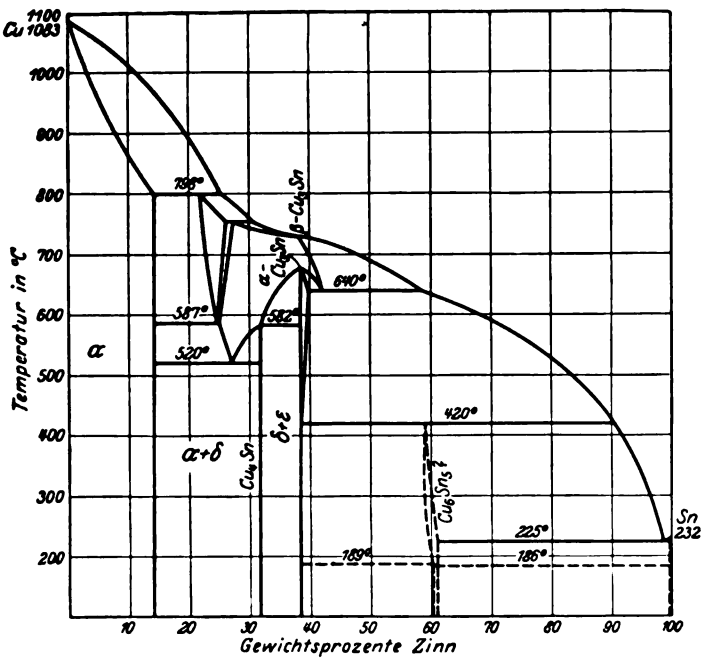


Abb. 10. Zinn — Kupfer.

2. Wurde die Temperatur über die Schmelztemperatur des Zinns gesteigert, so löste sich eine mit der Zeitdauer der Einwirkung und mit der Temperatur schnell steigende Kupfermenge im flüssigen Zinn[2]).

Die Diffusion des Zinns in das Kupfer verlief jedoch auch jetzt nur sehr langsam. Selbst bei 500 °C war noch keine deutliche Zinnaufnahme zu erkennen und bei 700 °C und 16 Stunden Einwirkungsdauer betrug die Eindringtiefe (b_1'') des Zinns in den Kupferzylinder noch nicht 1 mm.

[1]) Zink diffundiert bereits im festen Zustand in Kupfer (siehe Zahlentafel 1).

[2]) Der Vergleich der Abb. 4 und 11 zeigt, daß sich Kupfer in flüssigem Zinn erheblich schneller löst als in Zink.

Digitized by Google

3. Steht nur wenig Zinn mit Kupfer in Berührung, so sättigt sich das Zinn schnell mit Kupfer. Kupfer kann nicht mehr in Lösung gehen, die Diffusion von Zinn in Kupfer schreitet jedoch weiter.

Daraus erklärt es sich, daß bei den Versuchen 31 und 33 die Eindringtiefe b_1'' (Diffusionszone) des Zinns in den Kupferzylinder größer war als bei den Versuchen 32 und 34[1]).

Das Kleingefüge in der Diffusionszone.

Bei den in Zahlentafel 2 aufgeführten Versuchen war die Dicke der Diffusionszone (b_1'') so gering, daß dadurch die Festlegung des Kleingefüges sehr erschwert wurde. Es wurde daher ein weiterer Versuch angesetzt, bei dem einer sehr kleinen Menge von Zinn 48 Stunden lang Gelegenheit gegeben wurde, bei 700° C auf Kupfer einzuwirken.

Ebenso wie bei den Versuchen mit Kupfer und Zink traten auch hier alle in Zinn-Kupfer-Legierungen bei der betreffenden Temperatur noch beständigen Gefügebestandteile in gesetzmäßiger Reihenfolge auf. Der Beschreibung der Gefügebestandteile ist das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild von O. Bauer und O. Vollenbruck[2]) (siehe Abb. 10) zugrunde gelegt. Abb. 12 zeigt in 75facher Vergrößerung den Gefügebau in der Zone b_1''.

Unmittelbar an das Kupfer schließt sich eine sehr schmale Zone von reinen α-Mischkristallen an, die in $\alpha + (\alpha + \delta)$ übergehen. Darauf folgt eine Zone mit $\delta + (\alpha + \delta)$-Gefüge, die allmählich in reines δ (Cu_4Sn) übergeht. Verhältnismäßig breit ist die sich anschließende $\delta + \varepsilon$-Zone, die wieder allmählich in reines ε (Cu_3Sn) übergeht.

Bei den Versuchen, bei denen reichlichere Zinnmengen mit Kupfer in Berührung standen, war in der bei der Versuchstemperatur noch flüssigen Zinnschicht nach der Erstarrung eine all-

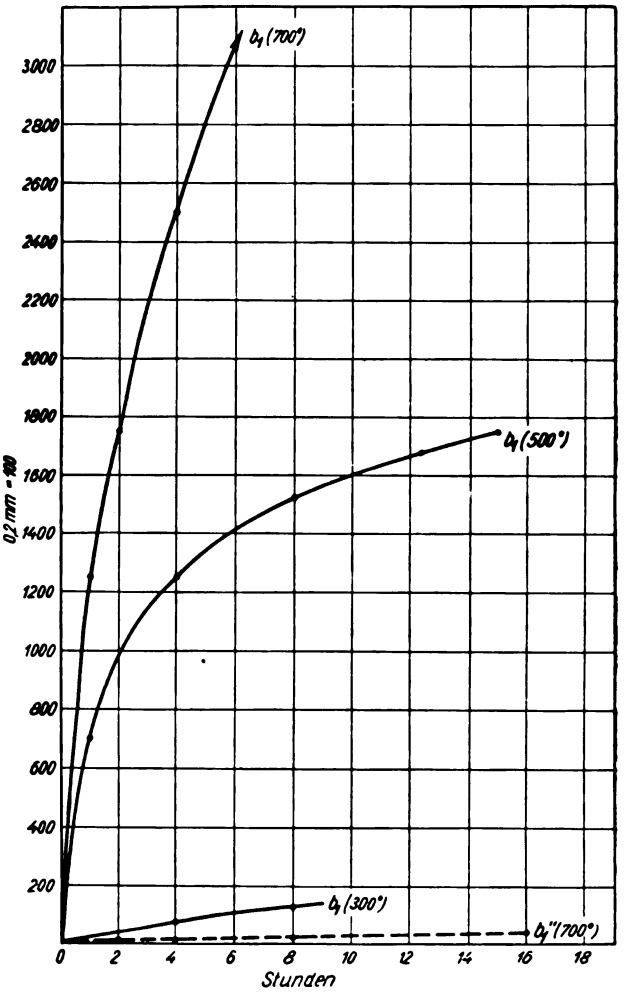


Abb. 11. Zinn — Kupfer. b_1 Höhenabnahme des ursprünglichen Kupferzylinders. b_1'' Eindringtiefe des Zinns in den Kupferzylinder.

[1]) Die gleiche Erscheinung konnte auch bei den Diffusionsversuchen mit Zink und Kupfer beobachtet werden.

[2]) O. Bauer und O. Vollenbruck: Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinn-Legierungen. Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 40, S. 181. 1922.

Digitized by Google

mähliche Anreicherung von Kupfer bis zur Oberfläche des Zinnkörpers nachzuweisen.

Abb. 13 zeigt in 3,5facher Vergrößerung einen Längsschliff durch Probe Nr. 28. Strahlenartige, kupferreiche Kristalle erstrecken sich bis zur Zinnoberfläche, die Diffusionszone b_1'' ist nur sehr dünn.

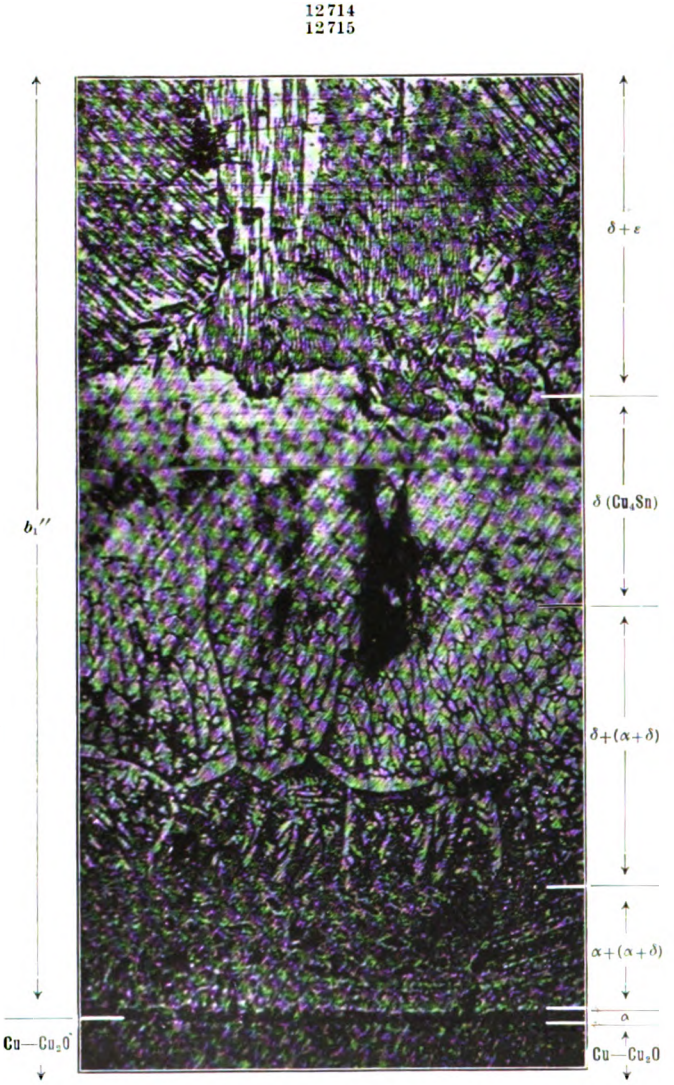


Abb. 12. Zinn und Kupfer. 48 Stunden bei 700° erhitzt. V = 75 ×.

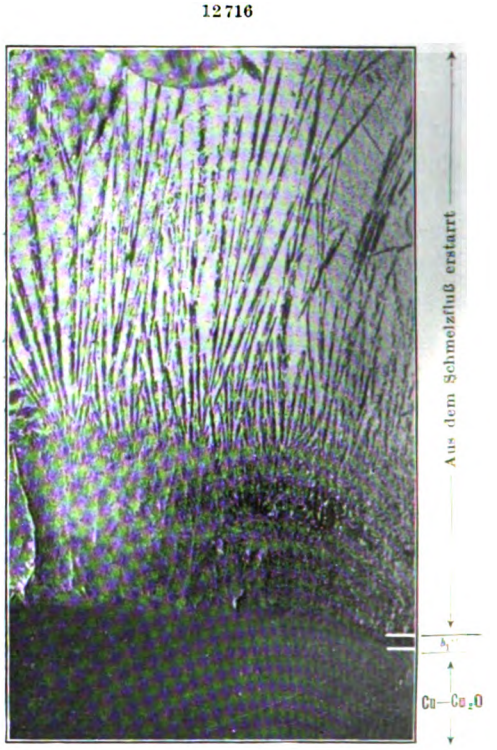


Abb. 13. Zinn und Kupfer. Probe Nr. 28. V = 3,5 ×.

Das Verhalten des Kupferoxyduls.

Die Einwirkung des diffundierenden Zinns auf die Kupferoxyduleinschlüsse zeigen die Abb. 14 bis 16.

Das nur sehr langsam und träge in das Kupfer diffundierende Zinn setzt sich mit dem Kupferoxydul nach der Formel

$$Sn + 2Cu_2O = SnO_2 + 4Cu$$

zu Zinnsäure und Kupfer um.

Die Umsetzung erfolgt zonen- bzw. schichtenweise, jedoch nicht so gleichmäßig wie beim Zink (vgl. die Abb. 14 bis 16 mit den Abb. 7 bis 9).

Bereits bei den auf 330° C erhitzten Proben konnte dort, wo die Kupferoxyduleinschlüsse an die Oberfläche des Kupfers austraten, also mit dem flüssigen Zinn in Berührung kamen, beginnende Reduktion beobachtet werden.

Digitized by Google

12717

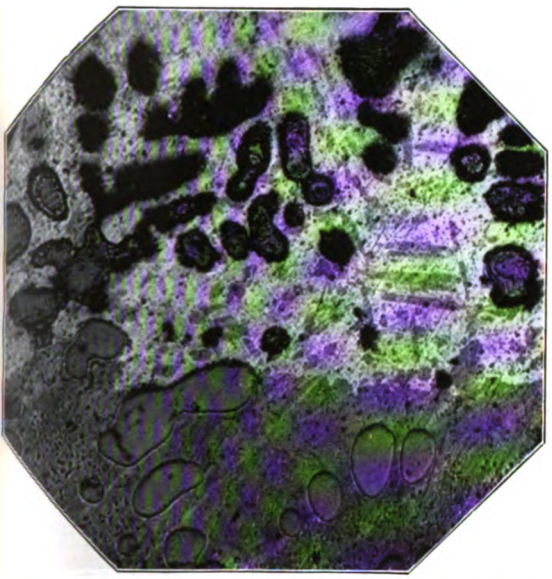


Abb. 14. Beginnende Reduktion der Kupferoxyduleinschlüsse durch Zinn unter Bildung von Zinnsäure. V = 200 ×.

12718

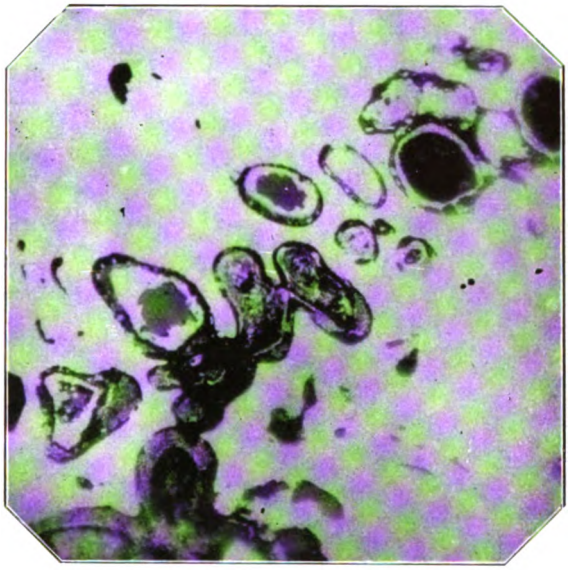


Abb. 15. Weiter fortgeschrittene Reduktion der Kupferoxyduleinschlüsse durch Zinn. V = 400 ×.

III. Versuchsreihe.

Aluminium und kupferoxydulhaltiges Kupfer. Diffusionsversuche.

Beim Aufgießen flüssigen Aluminiums auf Kupfer konnte, wie bereits einleitend erwähnt, keine innige Verbindung beider Metalle erzielt werden, es wurde daher die in Abb. 2 dargestellte Versuchsanordnung gewählt.

Die auf diese Weise erhaltenen Zahlenangaben über Höhenabnahme (b_1) des Kupferzylinders und über Eindringtiefe b_1'' (Diffusionszone) des Aluminiums in den Kupferzylinder sind allerdings nicht unmittelbar mit den Zahlenangaben der Zahlentafeln 1 und 2 vergleichbar, da andere Oberflächen miteinander in Berührung standen. In Zahlentafel 3 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt und in Abb. 17 graphisch aufgetragen. Aus Zahlentafel 3 und Abb. 17 geht folgendes hervor:

12719

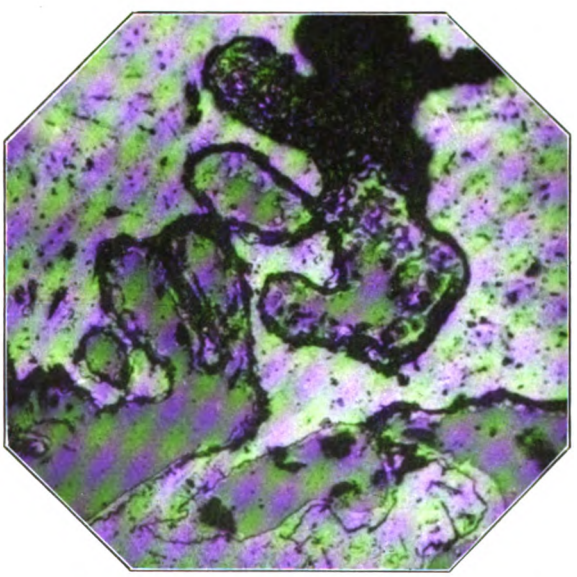


Abb. 16. Reduktion der Kupferoxyduleinschlüsse unter Bildung von Zinnsäure. V = 1000 ×.

1. Unterhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums war eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Metalle Aluminium und Kupfer selbst nach 48stündiger Glühzeit bei 600° C nicht feststellbar.

Digitized by Google

2. Flüssiges Aluminium besitzt ein großes Lösungsvermögen für Kupfer; es dürfte dem des Zinns nahekommen, es jedoch nicht ganz erreichen[1]).

3. Im Gegensatz zum Zinn besitzt Aluminium ein ausgesprochenes Diffusionsvermögen in Kupfer, es kommt dem hohen Diffusionsvermögen des Zinks in Kupfer sehr nahe.

4. Bezüglich der Versuche 49 und 50 gilt das gleiche wie bei den entsprechenden Versuchen der Zink-Kupfer- und Zinn-Kupfer-Reihe.

Zahlentafel 3. Aluminium — Kupfer.

a	b	c	d	e	f
Nummer des Versuchs	Glühtemperatur °C	Glühzeit Stunden	Höhenabnahme b_1 des ursprünglichen Kupferzylinders mm	Eindringtiefe b_1'' des Aluminiums in den Kupferzylinder (Diffusionszone) mm	Bemerkungen
35	500	24	0	0	
36		48	0	0	
37	600	24	0	0	
38		48	0	0	
39	710	1	1,2	0,15	Bei den Versuchen 35—48 standen je 2,75 ccm Aluminium mit dem Kupfer in Berührung
40		2	2,0	0,3	
41		4	3,0	0,5	
42		8	4,2	0,7	
43		16	5,5	0,9	
44	760	1	2,5	0,5	
45		2	4,9	0,8	
46		4	5,5	1,1	
47		8	Größer als bei Versuch 46	1,4	
48		16	Größer als bei Versuch 47	1,8	
49	710	24*	5,8	1,5	* In Berührung mit 2 ccm Aluminium
50		24**	Größer als 6,5	1,1	** In Berührung mit 10 ccm Aluminium

Das Kleingefüge in der Diffusionszone.

In der Diffusionszone b_1'' traten, wie bei den anderen Versuchsreihen, sämtliche in Aluminium-Kupfer-Legierungen vorkommenden Gefügebestandteile auf, soweit sie bei der betreffenden Versuchstemperatur noch beständig waren. Unmittelbar an das Kupfer schloß sich stets eine Zone reiner α-Mischkristalle an, die allmählich in das heterogene Gefüge der aluminiumreicheren Schichten überging (Abb. 18).

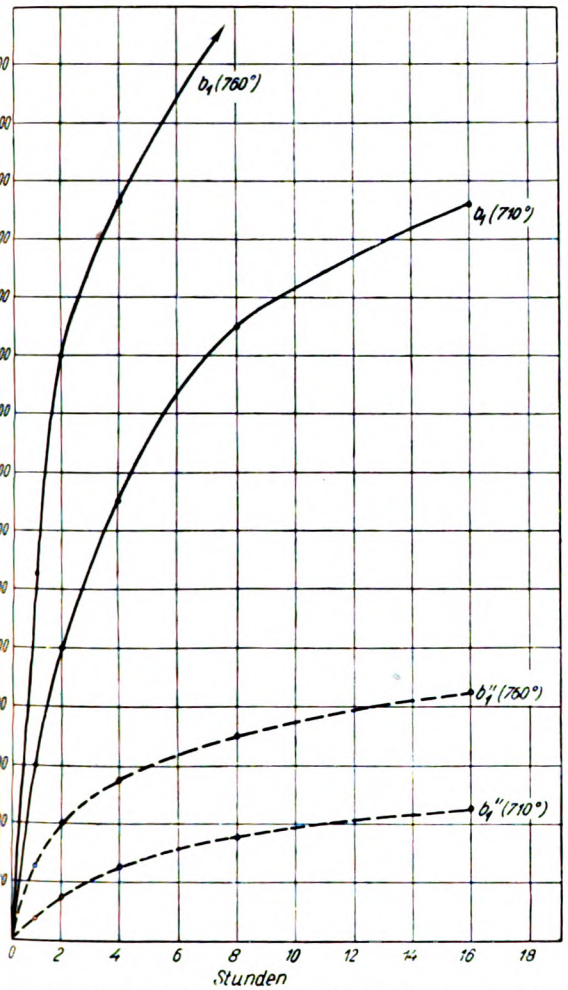
Das Verhalten des Kupferoxyduls.

Die Reduktion des Kupferoxyduls durch das diffundierende Aluminium verläuft nach der Formel

$$2Al + 3Cu_2O = Al_2O_3 + 6Cu.$$

[1]) Bei dem Vergleich der beiden Abb. 10 und 17 ist zu berücksichtigen, daß bei den Versuchen mit Aluminium größere Oberflächen miteinander in Berührung standen (Versuchsanordnung 2) als bei den Versuchen mit Zinn (Versuchsanordnung 1).

Digitized by Google

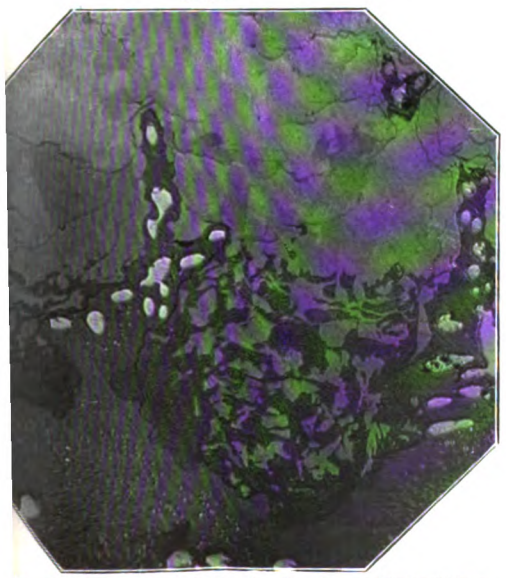


17. Aluminium — Kupfer. b_1 Höhenabnahme des ursprünglichen erzylinders. b_1'' Eindringtiefe des Aluminiums in den Kupferzylinder.

12720

Abb. 18. Aluminium-Kupfer. V = 100 ×.

12721



19. Beginnende Reduktion der Kupferoxyduleinschlüsse Aluminium unter Bildung von Aluminiumoxyd. V = 100 ×.

12722

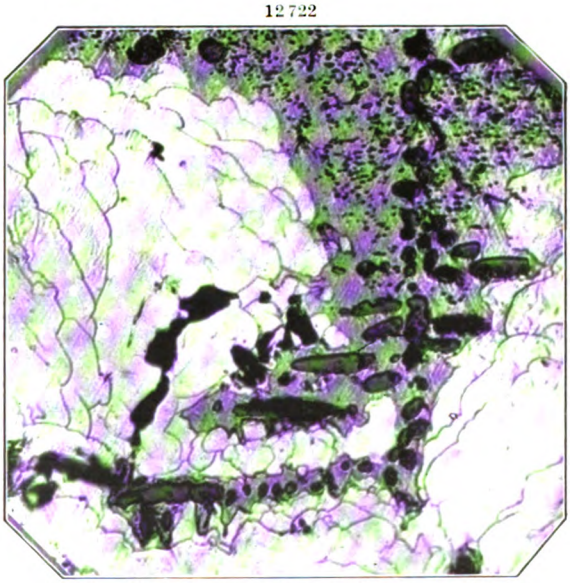


Abb. 20. Weiter fortgeschrittene Reduktion des Kupferoxyduls durch Aluminium. V = 200 ×.

Digitized by Google

Das eindringende Aluminium reduziert zunächst die kleinen im Kupferoxydul-Eutektikum vorhandenen Einschlüsse unter Abscheidung von metallischem Kupfer. Das gebildete Aluminiumoxyd setzt sich in feinen, jedoch anscheinend sehr dichten Schlieren ab und erschwert dadurch das Nachdringen von Aluminium. Abb. 19, zeigt in 100facher Vergrößerung die beginnende Reduktion. Die größeren, primär ausgeschiedenen Kupferoxyduleinschlüsse sind noch nicht reduziert, sie ragen, umgeben von Kupfer, zum Teil noch weit in die Diffusionszone hinein.

12723

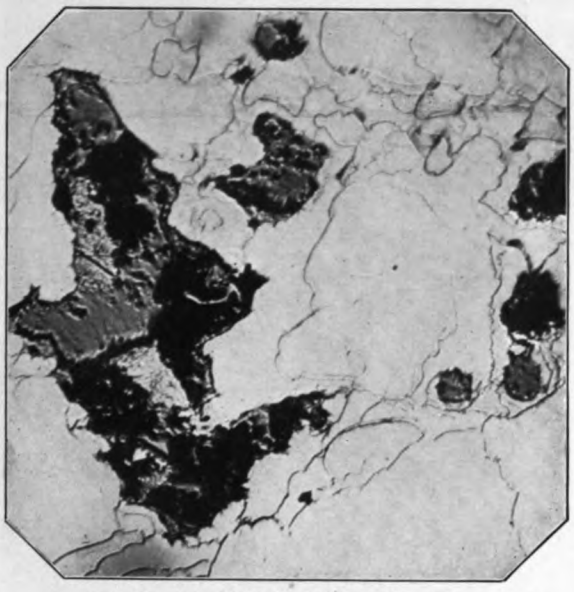


Abb. 21. Einzelbild zu Abb. 20. V = 400 ×.

Noch deutlicher tritt die Behinderung der Reduktion durch die Schlierenbildung in den Abb. 20 (v = 200) und 21 (v = 400), hervor. In Abb. 21 haben sich größere Kupferoxyduleinschlüsse infolge Einhüllung durch Aluminiumoxyd-Schlieren der Reduktion entzogen.

Nach obigen Versuchen scheint Aluminium ein wenig günstiges Reduktionsmittel für Kupferoxydul zu sein; beim Einschmelzen von Aluminiumbronze wird man daher ein möglichst kupferoxydularmes Kupfer verwenden müssen.

IV. Versuchsreihe.

Magnesium und kupferoxydhaltiges Kupfer.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Aluminium-Kupfer-Reihe (siehe Abb. 2). Um das Verbrennen des Magnesiums zu verhindern, wurden die Versuchskörper in mit Schamotte ausgekleideten Eisentiegeln eingepackt. Die Tiegel wurden mit dichtschließenden, ebenfalls mit Schamotte ausgekleideten Eisendeckeln verschlossen und in ein auf der gewünschten Temperatur gehaltenes Salzbad eingetaucht.

Einige Vorversuche zeigten, daß Magnesium außerordentlich lebhaft auf Kupfer einwirkt; die Versuchszeiten wurden daher zum Teil erheblich kürzer gewählt als bei den Versuchen mit Zink, Zinn und Aluminium.

Die Versuchsergebnisse sind in Zahlentafel 4 zusammengestellt.

Zahlentafel 4. Magnesium — Kupfer.

a	b	c	d
Nummer des Versuchs	Glühtemperatur °C	Glühzeit	Eindringtiefe b_1'' des Magnesiums in den Kupferkörper (Diffusionszone) mm
51	450	24 Stunden	etwa 1
52	500	24 Stunden	2
53	700	10 Minuten	4,5
54		15 Minuten	7
55		30 Minuten	10
56		60 Minuten	14

Die Versuche haben folgendes ergeben:

1. Nach Zahlentafel 4 diffundiert Magnesium bereits unterhalb seines Schmelzpunktes (650° C) deutlich in das Kupfer. Über den Schmelzpunkt erhitzt, ist die Diffusion außerordentlich stark.

2. Das Lösungsvermögen des flüssigen Magnesiums für Kupfer ist ebenfalls sehr groß. Alle Magnesiumkörper zeigten bereits nach wenigen Minuten Versuchsdauer Kupferaufnahme bis in die obersten Schichten.

3. Das Kleingefüge in der Diffusionszone entsprach dem Gefüge der bei der Versuchs-

Digitized by Google

temperatur noch beständigen Magnesium-Kupfer-Legierungen[1]). Unmittelbar an das Kupfer schloß sich eine Zone an, in der noch Kupfer neben dem Eutektikum (Cu — Cu_2Mg) auftrat, darauf folgte eine schmalere Zone mit reinem Eutektikum (Cu — Cu_2Mg). Weiterhin nahm die Menge des Cu_2Mg immer mehr zu, bis schließlich nur noch die chemische Verbindung Cu_2Mg auftrat. Die weiteren Zonen nach der Magnesiumseite hin waren zum Teil bereits aus dem Schmelzfuß erstarrt, sie zeigten das Gefüge der magnesiumreichen Legierungen.

4. Die Reduktion des Kupferoxyduls durch Magnesium geht nach der Formel

$$Mg + Cu_2O = MgO + 2Cu$$

ebenfalls sehr lebhaft vor sich hin. Das entstehende Magnesiumoxyd setzt sich in kleinen Partikelchen willkürlich ab; eine regelmäßige, schichtenweise Reduktion, wie etwa beim Zink, war hier nicht zu beobachten.

Zusammenfassung der Gesamtergebnisse.

1. Zink und Magnesium diffundieren bereits bei Temperaturen unterhalb ihrer Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte deutlich in festes Kupfer, während Zinn und Aluminium unterhalb der Schmelzpunkte, wenn überhaupt, so nur ein kaum merkliches Diffussionsvermögen in Kupfer besitzen.

Der Grund für dieses verschiedene Verhalten ist schwer zu deuten, vielleicht gibt der Gitteraufbau hierfür einen Anhalt. Kupfer und Aluminium besitzen ein reguläres, flächenzentriertes Gitter (14-Punkte-Gitter), das Gitter des α-Zinns ist ebenfalls regulär (Diamanttypus) und das des β-Zinns tetragonal, also dem Gitteraufbau des Kupfers zum mindesten verwandt, während der Feinbau des Zinks und Magnesiums aus zwei ineinandergestellten hexagonalen Gittern besteht.

Hiernach könnte man schließen, daß gleichartiger oder ähnlicher Gitteraufbau (Kupfer und Aluminium, Zinn) die Diffusion erschwert, während verschiedenartiger Gitteraufbau (Kupfer und Zink, Magnesium) sie erleichtert. Ob sich diese an den Metallen Kupfer, Zink, Zinn, Aluminium und Magnesium gemachte Beobachtung als allgemeines Gesetz erweisen wird, läßt sich zunächst nicht übersehen, hierzu müßte das Diffusionsvermögen einer großen Anzahl von Stoffen, deren Gitteraufbau bekannt ist, nachgeprüft werden.

2. Im flüssigen Zustande ist die Beweglichkeit der Moleküle außerordentlich viel größer. Magnesium und Zink stehen auch hier bezüglich ihres Diffusionsvermögens in festes Kupfer an der Spitze, es folgt Aluminium, während Zinn auch in flüssigem Zustand nur geringes Diffusionsvermögen in festes Kupfer besitzt. Von einer Feststellung der Diffusionskoeffizienten mußte Abstand genommen werden, da die Auflösung von Kupfer in den flüssigen Metallen (siehe weiter unten) genaue Messungen unmöglich machte.

Für die Praxis sind die sich während und nach der Erstarrung abspielenden Diffusionsvorgänge der Metalle ineinander von der größten Wichtigkeit. Die Erreichung des endgültigen Gefügegleichgewichts bei der Erstarrung der Legierungen wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Legierungsbildner ineinander maßgebend beeinflußt.

Bei den Zinn-Kupfer-Legierungen wird infolge des geringen Diffusionsvermögens des Zinns in das Kupfer bei den in der Praxis üblichen Abkühlungsverhältnissen das endgültige Gefügegleichgewicht in der Regel nicht erreicht: die Zinn-Kupfer-Legierungen neigen dementsprechend auch in hohem Maße zu interkristalliner und damit auch zu umgekehrter Blockseigerung,

[1]) R. Sahmen: Über das Erstarrungsschaubild der Kupfer-Magnesium-Legierungen. Z. anorgan. Chem. Heft 31, S. 57. 1908.

Digitized by Google

während die Zink-Kupfer-Legierungen in Übereinstimmung mit dem hohen Diffusionsvermögen von Zink in Kupfer nur sehr geringe Neigung zum Seigern besitzen[1]).

3. Die Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers in den flüssigen Metallen Zink, Zinn, Aluminium und Magnesium ist ebenfalls recht verschieden. In Zink löst sich Kupfer am langsamsten, sehr schnell jedoch in Zinn und Magnesium. Aluminium scheint bezüglich der Lösungsfähigkeit für Kupfer zwischen Zink und Zinn zu stehen[2]). Für die Schmelztechnik ergibt sich daraus folgendes:

Beim Erschmelzen von Zinn-Kupfer-Legierungen erscheint es vorteilhaft, das feste, vielleicht etwas vorgewärmte Kupfer in das flüssige Zinn einzutragen; ebenso kann man beim Erschmelzen von Aluminium-Kupfer-Legierungen verfahren.

Beim Erschmelzen von Zink-Kupfer-Legierungen empfiehlt es sich, entweder das Kupfer vorzuwärmen und dann das Zink zuzugeben oder beide Metalle gleichzeitig in den Tiegel zu tun.

Bei Magnesium-Kupfer-Legierungen ist ein vorheriges Einschmelzen des Magnesiums wegen der leichten Oxydierbarkeit von vornherein ausgeschlossen, man wird schon aus diesem Grunde das Magnesium stets zuletzt kurz vor dem Ausgießen des Tiegels zugeben; wegen der leichten Aufnahmefähigkeit des Kupfers für Magnesium ist eine gute Durchmischung ohnehin gewährleistet.

4. Kupferoxydul wird von allen vier Metallen, Zink, Zinn, Aluminium und Magnesium, zu metallischem Kupfer unter Bildung der Oxyde der betreffenden Metalle reduziert.

Die Reduktion geht bereits während der Diffusion der Metalle in das noch feste Kupfer vor sich. Beim Zink setzt sich das gebildete Zinkoxyd in feinen lockeren Schichten ab, wobei die Umrisse der ursprünglichen Kupferoxyduleinschlüsse erhalten bleiben. Der Vorgang schreitet bis zur völligen Aufzehrung des vorhandenen Kupferoxyduls fort.

Die Reduktion durch Zinn erfolgt ebenfalls zonen- bzw. schichtenweise, jedoch nicht so lebhaft und nicht so gleichmäßig wie bei Zink.

Die Reduktion durch Aluminium verläuft infolge Auftretens dichter, schwer durchlässiger Schlieren von Aluminiumoxyd scheinbar träger als bei den anderen Metallen, da die Schlieren das Kupferoxydul umhüllen und dadurch den Fortgang der Reduktion erschweren. Sehr heftig wirkt Magnesium. Das gebildete Magnesiumoxyd setzt sich in feiner Verteilung ab, ohne die Reduktion irgendwie zu stören.

Der Aufbau des Rotgusses.

Von **M. Hansen**[3]).

Der Aufbau der sog. Rotgußlegierungen[4]) (Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen) ist trotz der großen Bedeutung dieser Legierungen für die Technik nur wenig untersucht worden. Es sollen dabei unter Rotgußlegierungen nicht nur die im Normblatt[5]) aufgeführten Mischungsverhältnisse verstanden werden, die einen ausgesprochenen Bronzecharakter haben, sondern die Ge-

[1]) Auch die bei Nickel-Kupfer-Legierungen sehr langsam verlaufende Einstellung des Gefügegleichgewichts deutet rückschließend auf ein sehr geringes Diffusionsvermögen der beiden Metalle ineinander hin. Nickel hat ebenfalls das gleiche Raumgitter wie Kupfer.

[2]) Die Kurven Abb. 10 und 17 sind nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, da bei Zinn-Kupfer und Aluminium-Kupfer verschieden große Oberflächen in Berührung standen (s. auch Abb. 1 und 2).

[3]) Original: Z. Metallkunde Bd. 18, S. 347. 1926.

[4]) Die Bezeichnung findet nur in Deutschland Anwendung.

[5]) Z. Metallkunde Bd. 18, S. 170–171. 1926.

Digitized by Google

samtheit der kupferreichen Cu-Sn-Zn-Legierungen mit Kupfergehalten bis herab zu 50%, einerlei, ob die Legierungen dieses Konzentrationsgebietes technische Verwendung finden oder nicht. Bis zu Kupfergehalten von 100 bis 70% sind ziemlich alle Mischungsverhältnisse praktisch verwendet oder zur Verwendung empfohlen worden[1]).

Bevor S. L. Hoyt[2]) 1913 die Ergebnisse der ersten systematischen Untersuchung über die Konstitution der Cu-Sn-Zn-Legierungen veröffentlichte, waren nur wenige Einzelbeobachtungen bekannt geworden. Man wird sich damit begnügt haben, festzustellen, daß ein Zinkzusatz zu den Bronzen und ein Zinnzusatz zu den Messinglegierungen eine für viele Fälle „günstige" Wirkung auf die mechanischen und technischen Eigenschaften ausübt und allenfalls, daß das Gefüge der Zinnbronzen selbst durch größere Zinkgehalte kaum beeinflußt wird. L. Guillet[3]) (1906) und F. Johnson[4]) (1912) stellten fest, daß die für die Zinnbronzen charakteristische δ-Kristallart bereits bei geringen Zinnzusätzen zum $(\alpha + \beta)$ = Messing und zu den zinkreichen α-Messinglegierungen auftritt.

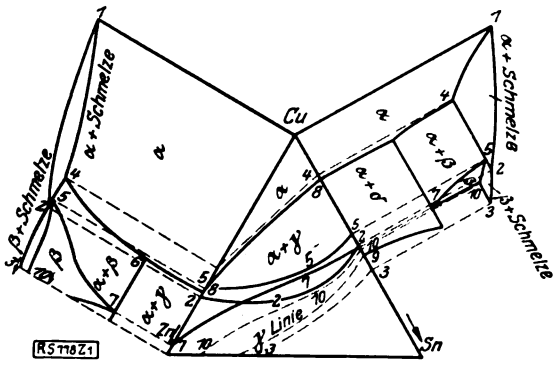


Abb. 1. Das Dreistoffsystem Cu-Sn-Zn mit den Teilsystemen Cu-Sn und Cu-Zn nach S. L. Hoyt (1913).

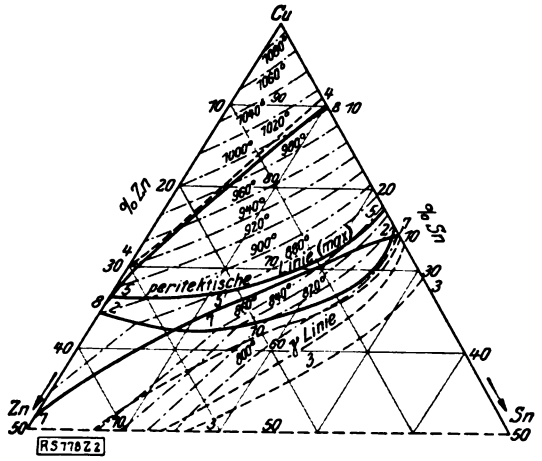


Abb. 2. Isothermen der Kristallisation im System Cu-Sn-Zn nach S. L. Hoyt (1913).

Um die Kristallarten, die sich am Aufbau der technisch wichtigen Legierungen beteiligen, kennenzulernen, untersuchte Hoyt das Dreistoffsystem bis zu Zn- und Sn-Gehalten von 50 bzw. 30% thermisch und mikroskopisch. Zugrunde gelegt wurden die Zweistoff-Grenzsysteme Cu-Sn von Heycock-Neville und Cu-Zn von Carpenter (Abb. 1). Danach tritt in beiden Systemen neben einer kupferreichen Mischkristallreihe (α) ein Eutektoid auf, das durch Zerfall der β-Mischkristalle entsteht. Es gelten die Reaktionen für das Cu-Zn-System: $\beta \rightleftarrows \alpha + \gamma$ bei 470° C, wobei γ nahezu der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 entspricht, für das Cu-Sn-System: $\beta \rightleftarrows \alpha + \delta$ bei etwa 520°, wobei δ die Verbindung Cu_4Sn ist. Die nach den Grenzsystemen zu erwartende einfache Gestalt des Dreistoffsystems wurde von Hoyt auch festgestellt (Abb. 1 und 2).

In Abb. 2 sind die Isothermen des Beginns der Kristallisation der ternären α-Mischkristalle und eines Teiles der ternären β-Mischkristalle eingezeichnet. Die Bedeutung der ausgezogenen Kurven geht aus den zugehörigen Projektionen in den Zweistoffsystemen hervor (Abb. 1). Legierungen, deren Zusammensetzungen in das Gebiet Cu-8-8 fallen, bestehen aus einer Kristallart, dem ternären α-Mischkristall. 8—8 ist die Sättigungsgrenze für Raumtemperatur nach

[1]) Guertler-Keinert: Gewerbliche Metallkunde. Berlin: Gebr. Borntträger 1926.
[2]) J. Inst. of Met. Bd. 10, S. 235. 1913.
[3]) Rev. Mét. Bd. 3, S. 243. 1906.
[4]) J. Inst. of Met. Bd. 7, S. 201. 1912.

Digitized by Google

„langsamer Abkühlung". Überschreitet man die Grenzkurve 8—8 nach kupferärmeren Konzentrationen hin, so tritt ein Eutektoid auf, das dem Eutektoid der Cu-Sn-Legierungen vollkommen ähnelt, und zwar ist nach Hoyt das Feingefüge der Legierungen des Zustandfeldes 8—8—7—7 gleich (von quantitativen Unterschieden natürlich abgesehen), einerlei, ob die Legierungen an der Cu-Sn- oder an der Cu-Zn-Seite liegen. Die Linie 7—7 ist die Projektion der Raumkurve, die die beiden eutektoiden Punkte 7 miteinander verbindet. Die beiden β-Kristallarten sind isomorph, und die ternären β-Mischkristalle zerfallen bei tieferen Temperaturen in das Eutektoid $(\alpha + \gamma)$. Legierungen der Kurve 7—7 bestehen aus dem reinen Eutektoid. Zu noch kupferärmeren Konzentrationen gehend, werden die Untersuchungen Hoyts lückenhaft. Aus den Abb. 1 und 2 geht jedoch hervor, daß Hoyt an eine lückenlose Mischbarkeit der Kristallarten γ (Cu-Zn) und δ (Cu-Sn) glaubte (vgl. γ-Linie), wobei er voraussetzte, daß die δ-(Cu-Sn-)Kristallart mit Sn Mischkristalle bildet. Demnach ist nach Hoyt das Eutektoid der Dreistofflegierungen aufgebaut aus einer Legierung der Kurve 8—8 und einer Legierung der γ-Linie, die miteinander im Gleichgewicht sind. Auch die thermische Untersuchung führte zu einer weitgehenden Analogie der Dreistoff- und der entsprechenden angrenzenden Zweistofflegierungen hinsichtlich der Erstarrung- und Umwandlungsvorgänge.

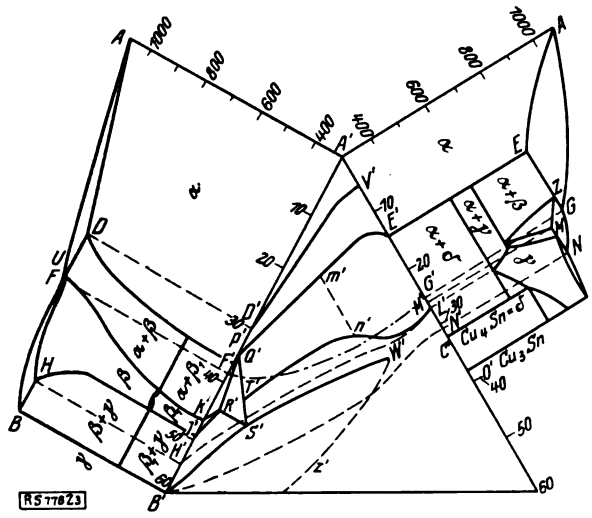


Abb. 3. Letzte Form des Schaubildes des Dreistoffsystems Cu-Sn-Zn nach G. Tammann und M. Hansen (1924).

In einem Nachtrag zu dieser Arbeit und einer späteren Mitteilung zusammen mit P. Brinton[1]) (1915) wurde festgestellt, daß die Legierungen des $(\alpha + \gamma)$-Gebietes mit Zn-Gehalten bis höchstens 15% statt des zu erwartenden einen thermischen Effektes im festen Zustande entsprechend der Reaktion $\beta \rightleftarrows (\alpha + \gamma)$ zwei thermische Effekte zeigen, von denen der neue (obere und bedeutend schwächere) in dem genannten Zustandsgebiet bei nahezu konstanter Temperatur liegt (etwa 590 bis 600° C), während die untere dem eutektoiden Zerfall entsprechende Wärmetönung mit wachsendem Zinkgehalt ansteigt, bei etwa 15% Zn die obere Wärmetönung erreicht und mit weiter steigendem Zn-Gehalt allmählich nach 470° C, der Zerfallstemperatur des β-(Cu-Zn-)Mischkristalls, abfällt. Der obere thermische Effekt konnte auch in den Cu-Sn-Legierungen festgestellt werden und wurde erneut von T. Matsuda[2]), O. Bauer und O. Vollenbruck[3]), T. Isihara[4]) und D. Stockdale[5]) bestätigt. Nach Hoyt und Bauer-Vollenbruck entspricht dieser Effekt der Reaktion $\beta \rightleftarrows (\alpha + \gamma)$ (590° C), der untere der Reaktion $\gamma \rightleftarrows (\alpha + \delta)$ (520° C) (vgl. Abb. 3).

Über den Aufbau (bei Raumtemperatur) der Dreistofflegierungen mit 70 bis 50% Cu und 0 bis 5% Sn sind wir durch eine eingehende Arbeit von O. F. Hudson und R. M. Jones[6])

[1]) J. Inst. of Met. Bd. 14, S. 178. 1915.
[2]) Science Rep. Tohoku Imp. Univ. Bd. 11, S. 223. 1922.
[3]) Z. Metallkunde Bd. 15, S. 119. 1923 und Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 40, S. 181. 1922.
[4]) Science Rep. Tohoku Imp. Univ. Bd. 13, S. 75. 1924 und J. Inst. of Met. Bd. 31, S. 315. 1924.
[5]) J. Inst. of Met. Bd. 34, S. 111. 1925.
[6]) J. Inst. of Met. Bd. 14, S. 98. 1915.

Digitized by Google

(1915) unterrichtet. Das genannte Konzentrationsgebiet ist in eine Reihe Phasenfelder aufgeteilt (Abb. 4), deren Existenz die von Hoyt vermuteten einfachen Verhältnisse verneint. Nach Hudson-Jones üben Sn-Zusätze von 1 bis 2% (je nach Zn-Gehalt) zum $(\alpha+\beta)$-Messing keine strukturverändernde Wirkung aus. Mit höherem Sn-Gehalt (vgl. Abb. 4) tritt die ternäre γ-Kristallart hinzu. Alle drei Kristallarten sind in dem Gebiet $Q'R'S'$ (Abb. 4) bei Raumtemperatur miteinander im Gleichgewicht.

Durch eine Arbeit von W. Campbell[1]) (1920), der besonders den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Lage der Grenzkurven der verschiedenen Zustandsfelder dieser Sondermessinge untersuchte, fanden diese Verhältnisse weitgehende Bestätigung.

Zur Frage des Aufbaues der Rotgußlegierungen ist in neuerer Zeit ein weiterer Beitrag von G. Tammann und M. Hansen[2]) geliefert worden. Ihrer Ausarbeitung, die sich auch auf noch kupferärmere Legierungen ausdehnte, war das Cu-Sn-Schaubild von Bauer-Vollenbruck

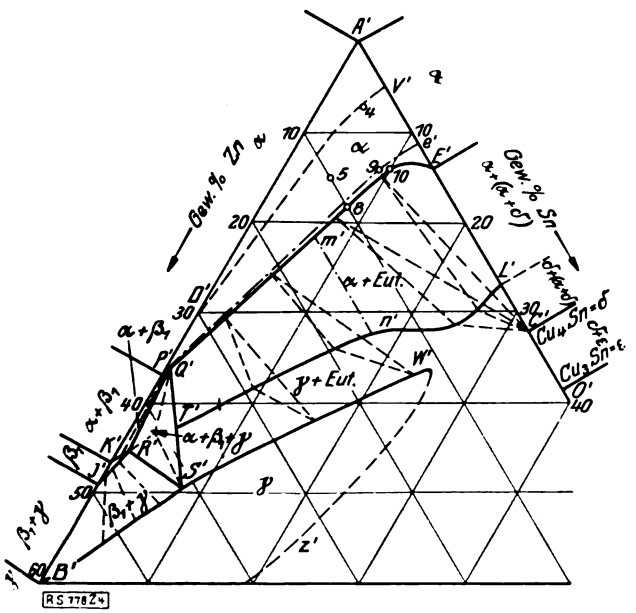


Abb. 4. Phasenschaubild der kupferreichen Cu-Sn-Zn-Legierungen, nach G. Tammann und M. Hansen (1924).

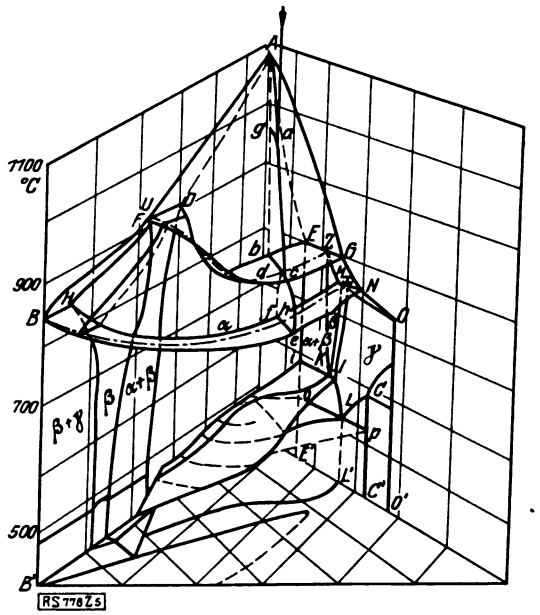


Abb. 5. Raumschaubild des Systems Cu-Sn-Zn.

und das von Desch-Hudson[3]) modifizierte Cu-Zn-Schaubild zugrunde gelegt (vgl. Abb. 3). Die thermische Untersuchung wurde an mehreren Schnitten, die durch die Cu-Ecke gelegt wurden, und an Schnitten, welche die beiden Dreieckseiten miteinander verbinden, durchgeführt.

Das Konstitutionsschaubild nach unserer jetzigen Kenntnis ist durch Abb. 3 und 4 wiedergegeben. Die Isothermen des Beginns der Kristallisation zeigten nahezu denselben Verlauf wie bei Hoyt (Abb. 2). Die Größe des Erstarrungsintervalls der technisch wichtigsten Rotgußlegierungen (vgl. Normenblatt) ist von dem Erstarrungsintervall der Cu-Sn-Legierungen nicht sehr verschieden, da die peritektische Reaktion α + Schmelze $\rightleftarrows \beta$ in den Dreistoffmischungen bis etwa 20% Zn bei derselben Temperatur (800° C) stattfindet wie in den Zweistoff-Cu-Sn-Legierungen. Mit wachsendem Zinkgehalt steigt die Temperatur der peritektischen Reaktion in der in Abb. 5 wiedergegebenen Weise an.

[1]) Proc. Am. Soc. Test. Mat. Bd. 20, Teil 2, S. 104. 1920.
[2]) Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 138, S. 137. 1924.
[3]) J. Inst. of Met. Bd. 5, S. 172. 1911; Bd. 12, S. 89. 1914.

Digitized by Google

An Hand des Raumschaubildes (Abb. 5), das nach den Schnittdiagrammen gezeichnet wurde, lassen sich die Erstarrungsvorgänge verfolgen. Eine Schmelze von der Zusammensetzung *a* scheidet beim Auftreffen auf die Fläche *AFGA* des Beginns der Kristallisation im Punkte *a* einem ungesättigten ternären α-Mischkristall *g* aus, dessen Zusammensetzung bei sehr langsamer Abkühlung auf der Solidus-Fläche *ADEA* liegt. Die Abkühlungskurve zeigt bei der Temperatur des Punktes *a* die erste Verzögerung. Mit sinkender Temperatur ändern der Mischkristall und die Schmelze während der Kristallisation ihre Zusammensetzung auf Kristallisationsbahnen unbekannter Gestalt, die in Abb. 5 durch die Kurven *gb* und *ac* angedeutet sind. *gb* braucht mit *ac* nicht in einer Ebene zu liegen. Hat der ternäre α-Mischkristall die Konzentration und Temperatur des Punktes *b* auf der Raumkurve *DE*, so ist er mit der Schmelze *c* der Raumkurve *FG* im Gleichgewicht. Der Mischkristall *b* und die Schmelze *c* reagieren nun miteinander unter Bildung des kupferärmeren ternären β-Mischkristalls *d* der Raumkurve *UZ*, entsprechend den peritektischen Reaktionen in den beiden Zweistoffsystemen. Die Abkühlungskurve zeigt bei den Temperaturen der peritektischen Fläche *FDEGF* eine haltepunktartige Verzögerung. Die Zeitdauer dieser Verzögerung ist für eine Schmelze von der Zusammensetzung *d* am größten und wird für Schmelzen von der Zusammensetzung *b* und *c* Null. Aus Schmelzen, die kupferärmer sind als die Punkte der Raumkurve *FG* scheidet sich primär kein ternärer α-Mischkristall mehr aus. Die Schmelzen des Gebietes *F'G'M'H'F'* (Abb. 3) erstarren in einem Intervall, während die noch kupferärmeren Schmelzen entsprechend der peritektischen Fläche *BHMNB* (Abb. 5) ganz analog den Schmelzen der peritektischen Fläche *FDEGF* erstarren. *df* und *ce* sind hier die Kristallisationsbahnen auf der Solidus- und Liquidus-Fläche. Die von den dystektischen Horizontalen *ikl* und *oLp* im Cu-Sn-System ausgehenden Reaktionsflächen (Abb. 5) sind die Ursache von Verzögerungen auf den Abkühlungskurven bei Temperaturen zwischen 600 und 500°. Die Legierungen des Feldes *E'L'n'm'* (Abb. 4) haben zwei, die zinkreicheren nur einen thermischen Effekt.

Besonderes Gewicht wurde darauf gelegt, festzustellen, wie sich die α-Grenzkurve, die wichtigste Kurve der Kupferecke, durch Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit verschiebt. Die Kurve *P'V'* (Abb. 4) gibt die Grenze für eine Abkühlungsgeschwindigkeit von im Mittel 1° C für 2,5 sec an. Durch 6stündiges Glühen bei 760° C und nachfolgendes Erkalten im Ofen verschiebt sich die Grenze des α-Mischkristallgebietes nach *P'E'*. Zwischen diesen beiden Kurven liegen alle möglichen Übergänge. Je nachder Abkühlungsgeschwindigkeit werden also Gußstücke derselben Zusammensetzung ganz verschiedene Mengen an eingelagertem Eutektoid besitzen. Mit abnehmendem Kupfergehalt nimmt außerdem die Menge des Eutektoids schnell zu. Im Gleichgewicht wird die α-Grenzkurve noch weiter als *P'E'* nach kupferärmeren Konzentrationen verschoben sein. Nach Festlegung der Sättigungsgrenzen des α-(Cu-Zn-)Mischkristalls von R. Genders und G. L. Bailey[1]) und des α-(Cu-Sn-)Mischkristalles von D. Stockdale[2]) wird die Gleichgewichtskurve vermutlich eine ziemlich geradlinige Verbindung zwischen 61% Cu, 39% Zn und 84% Cu, 16% Sn sein[3]). Die in Abb. 4 eingezeichneten Punkte *4*, *5*, *8*, *9*, *10* sind die Zustandspunkte der nach ihrem Zinngehalt bezeichneten Rotgußlegierungen des Normblattes.

Der von Hudson-Jones[4]) ausgearbeitete Teil fügt sich gut in das Dreistoffsystem ein. Wesentlich war die Feststellung, daß die γ-(Cu-Zn-)Kristallart und die δ-(Cu-Sn-)Kristallart

---

[1]) J. Inst. of Met. Bd. 33, S. 213. 1925.

[2]) J. Inst. of Met. Bd. 34, S. 111. 1925.

[3]) In einer demnächst erscheinenden Arbeit ist diese Sättigungsgrenze bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden.

[4]) J. Inst. of Met. Bd. 13, S. 98. 1915.

Digitized by Google

keine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Die Konstitutionsverhältnisse erfahren dadurch eine weitere Verwicklung gegenüber den von Hoyt angenommenen. Auf die Deutung der beiden Wärmeeffekte im festen Zustande im Felde $E'C'n'm'$ (Abb. 4) und des Überganges zu dem einen Wärmeeffekt in dem Gebiet $Q'm'n'T'$ kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden. Aus dem Raumschaubild (Abb. 5) dürfte diese Deutung wenigstens qualitativ hervorgehen. Die in Abb. 4 eingezeichneten, gestrichelten Konoden (Geraden, welche die im Gleichgewicht befindlichen Phasen miteinander verbinden) geben des weiteren ein Bild davon, wie sich Tammann-Hansen die Beteiligung der verschiedenen Kristallarten am Aufbau der Legierungen denken.

Was wir bis heute von dem Zustandsschaubild der kupferreichen Cu-Sn-Zn-Legierungen wissen, ist nur ein Überblick über die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge. Besonders die Umwandlungsvorgänge nach beendeter Erstarrung werden, anknüpfend an die neueren Arbeiten von Isihara[1]) und Stockdale[2]) über das Cu-Sn-Schaubild noch eines weiteren Studiums bedürfen und dürften vom Standpunkt des Wissenschaftlers und des Praktikers manches Beachtenswerte und Wichtige enthalten.

Über die magnesiumreichen Kupfermagnesiumlegierungen.

Von **M. Hansen**[3]).

Trotz mehrerer Veröffentlichungen über diesen Gegenstand ist unsere Kenntnis von dem Aufbau und den Eigenschaften der magnesiumreichen Legierungen im allgemeinen und der Kupfer-Magnesium-Legierungen im besonderen noch sehr dürftig. L. Aitchison[4]) hat in einer ausgezeichneten Arbeit einige interessante Einzelheiten über die Eigenschaften gegossener Kupfer-Magnesium-Legierungen veröffentlicht und erst kürzlich haben W. T. Cook und R. M. Jones[5]) in einer Arbeit, die dem Institute of Metals vorgelegt worden war, über wertvolle Ergebnisse in Hinsicht auf das Gießen dieser Legierungen berichtet. Über den magnesiumreichen Teil des Gleichgewichtsschaubildes liegen dagegen im Schrifttum keine Angaben vor. Es schien daher wünschenswert, die vorliegenden Ergebnisse, die im Jahre 1924 gewonnen wurden, zu veröffentlichen, obgleich der Verfasser der Ansicht ist, daß weitere Versuche notwendig sein werden.

Zerreißversuche.

Die Untersuchung wurde im Hinblick auf eine mögliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Kupfer-Magnesium-Legierungen durch Wärmebehandlung ausgeführt. Da die Verwendung gegossener Stäbe zu größeren Unterschieden in den mechanischen Werten geführt hätte, so wurde für die Zerreißversuche gepreßtes Material verwendet. Außerdem war zu erwarten, daß eine etwaige Veredelung der mechanischen Eigenschaften im gepreßten Zustande größer sein würde als im gegossenen. Es wurden große, durch und durch „gesunde" Rundblöcke von 135 mm Durchmesser gegossen. Das Magnesium wurde unter einer geeigneten Schutzdecke, die gleichzeitig als Raffinationsmittel diente, geschmolzen und das Kupfer wurde in Form einer Vorlegierung mit 50% Kupfer eingerührt. Die Gußblöcke wurden zunächst

[1]) Science Rep. Tohoku Imp. Univ. Bd. 13, S. 75. 1924 und J. Inst. of Met., Bd. 31, S. 315. 1924.

[2]) J. Inst. of Met. Bd. 34. S. 111. 1925.

[3]) Original: J. Inst. Metals Bd. 37. 1927. (Vordruck Nr. 428.) Vorgetragen auf der Frühjahrstagung des Institute of Metals am 9. März 1927 in London.

[4]) L. Aitchison: „Light Alloys for Pistons and Connecting Rods." Proc. Inst. Automobile Eng. Bd. 18, S. 557—591. 1924.

[5]) W. T. Cook und R. M. Jones: „Preliminary Experiments on the Copper-Magnesium Alloys." J. Inst. Metals Bd. 36, S. 157—170. 1926.

Digitized by Google

(bei etwa 250° C) auf 85 mm Durchmesser heruntergepreßt und darauf weiter zu Stangen von 22 mm Durchmesser verpreßt. In Zahlentafel 1 ist die Zusammensetzung der Legierungen angegeben.

Zahlentafel 1. Analysenwerte der Legierungen für die Zerreißversuche.

Legierung	Kupfer %	Silizium %	Eisen %	Aluminium %	Zink %
E 23	5,83	0,23	Spuren	0,05	Spuren
E 2	8,26	0,14	,,	—	—
E 16	9,97	0,11	,,	—	—
E 17	15,44	0,11	,,	—	—

Die Stäbe wurden verschiedenen Wärmebehandlungen unterworfen und darauf zerrissen. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 2 zusammengestellt; die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus drei Versuchen. In Abb. 1 ist die Form der verwendeten Zerreißstäbe dargestellt.

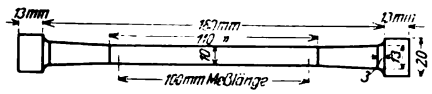


Abb. 1.

Aus Zahlentafel 2 geht hervor, daß mit zunehmendem Kupfergehalt eine Zunahme der Zerreißfestigkeit einhergeht, während sie durch Glühen und nachfolgendes Abschrecken abnimmt. Andererseits nehmen Dehnung und Querschnittsverminderung beim Abschrecken von hohen Temperaturen zu. Aus den mit der Legierung E 23 gewonnenen

Zahlentafel 2. Ergebnisse der Zerreißversuche. — Gepreßtes Material, 22 mm Durchmesser.

Legierung	Gew. % Kupfer	Wärmebehandlung	Zerreißfestigkeit kg/mm²	Dehnung auf 100 mm Meßlänge %	Querschnittsverminderung %	Brinellhärte[1]
E 23	5,83	Unbehandelt	25,6	3,5	7,9	43
		2 Stunden bei 375° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	24,1	6,1	11.4	—
		2 Stunden bei 400° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	23,3	6,2	7,3(?)	—
		2 Stunden bei 425° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	23,7	5,7	12,5	—
		2 Stunden bei 450° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	22,7	7,3	12.4	42
		2 Stunden bei 475° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	23,6	9,0	16,7	—
E 2	8,26	Unbehandelt	32,7	4,4	5,6	51
		2 Stunden bei 450° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	26,6	6,3	10,6	50
E 16	9,97	Unbehandelt	29,1	2,95	5,5	52
		2 Stunden bei 425° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	26,9	6,25	10,1	50
E 17	15,44	Unbehandelt	33,0	0,95	—	57,5
		2 Stunden bei 450° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	28,5	3,25	3,7	57

[1]) Siehe Fußnote S. 23.

Digitized by Google

Ergebnissen geht hervor daß das Anwachsen der Dehnung und der Querschnittsverminderung um so größer ist, je höher die Abschrecktemperatur ist. Die Temperatur des Mg — Mg_2Cu-Eutektikums liegt bei 485°C. Das Feingefüge dieser Legierung nach dem Abschrecken von 475°C zeigt Abb. 2. Es besteht aus Körnern von nahezu reinem Magnesium und kleinen Kristallen der Verbindung Mg_2Cu.

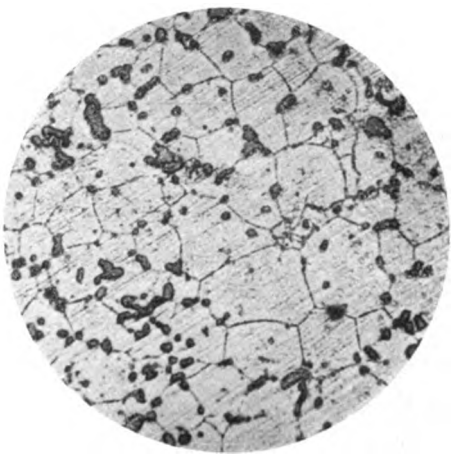


Abb. 2. 5,83 % Cu, 0,23 % Si. Gepreßt. 2 Stunden bei 475° geglüht und in Wasser abgeschreckt; × 250.

Um die Wirkung des Abschreckens im Vergleich zum langsamen Erkalten kennenzulernen, wurden weitere Zerreißversuche mit der Legierung E 23 ausgeführt, deren Ergebnisse (Mittelwerte aus drei Versuchen) in Zahlentafel 3 wiedergegeben sind. Sie zeigen, daß sich die Werte für die Dehnung und Querschnittsverminderung nach verschieden schnellem Abkühlen von der Glühtemperatur merklich voneinander unterscheiden: Im abgeschreckten Zustande sind Dehnung und Querschnittsverminderung viel höher als nach dem langsamen Erkalten.

Zahlentafel 3. Ergebnisse der Zerreißversuche mit der Legierung mit 5,83% Kupfer. Gepreßtes Material, 22 mm Durchmesser.

Wärmebehandlung	Zerreißfestigkeit kg/mm²	Dehnung auf 100 mm Meßlänge %	Querschnittsverminderung %
Unbehandelt	25,6	3,5	7,9
2 Stunden bei 400° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	23,6	6,0	13,2
2 Stunden bei 400° C geglüht und langsam erkaltet	24,5	3,8	11,5
2 Stunden bei 450° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	24,6	7,5	12,0
2 Stunden bei 450° C geglüht und langsam erkaltet	24,6	2,8	9,8
2 Stunden bei 475° C geglüht und in Wasser abgeschreckt	24,0	7,8	13,8
2 Stunden bei 475° C geglüht und langsam erkaltet	23,0	3,1	9,7

Härtebestimmungen[1]).

Probestücke von den gepreßten Stangen mit 5,83 (Zahlentafel 1), 0,43 und 0,20 (Zahlentafel 5) % Kupfer wurden 2 Stunden bei 450°C geglüht und darauf in Wasser abgeschreckt. Nach dem Abschrecken wurden sie bei Zimmertemperatur bzw. 50°, 75°, 100° und 150°C gealtert und dabei wurde von Zeit zu Zeit die Brinellhärte ermittelt. In keinem Falle konnte jedoch ein merkliches Anwachsen der Härte beobachtet werden.

Zahlentafel 4 gibt die Ergebnisse der Härtebestimmungen von Gußstücken mit ansteigendem Kupfergehalt im abgeschreckten und langsam erkalteten Zustande wieder. Die Gußstücke waren durch Gießen in eine gußeiserne Massel, deren Temperatur ungefähr 250°C war, hergestellt worden. Vor dem Abschrecken und Erkalten im Ofen wurden die Proben 48 Stunden bei 460°C geglüht. Man sieht, daß die Brinellhärte im abgeschreckten Zustande größer ist als im langsam erkalteten Zustande.

[1]) Die Härtebestimmungen wurden mit einer 10-mm-Kugel bei einer Belastung von 500 kg und einer Belastungsdauer von 2 Minuten ausgeführt.

Digitized by Google

Zahlentafel 4. Brinellhärte von Gußstücken (Mittelwerte).

Kupfer %	Abgeschreckt bei 460° C	Langsam erkaltet	Kupfer %	Abgeschreckt bei 460° C	Langsam erkaltet
0,23	39,0	35,5	3,87	44,0	38,0
0,34	39,5	36,0	4,59	44,5	40,0
0,61	40,0	36,0	5,65	45,0	42,0
0,80	42,5	36,5	5,83	45,0	40,0
0,98	40,5	36,5	7,76	45,5	43,0
1,06	40,0	35,0	9,69	49,0	45,0
2,12	42,5	35,0	15,44	60,0	54,0
2,76	43,0	35,5			

Das Feingefüge.

Über die Fähigkeit des Magnesiums mit Kupfer Mischkristalle zu bilden, ist bislang noch nichts bekannt. R. Sahmen[1]) bestimmte nur die Temperaturen des Beginns und des Endes der Erstarrung der Kupfer-Magnesium-Legierungen und N. J. Stepanow[2]) untersuchte ihre elektrische Leitfähigkeit. Sein Leitfähigkeitsschaubild sagt nichts über die Existenz von magnesiumreichen Mischkristallen aus.

Unter Verwendung von reinem Magnesium mit 0,06% Silizium und Elektrolytkupfer wurden Gußstücke von je 1 kg hergestellt[3]). Die Schmelzen wurden in eine heiße gußeiserne Massel gegossen. Die Analysenwerte dieser Gußstücke sind in Zahlentafel 5, Legierungen Nr. 1, 4, 5 und 6 zusammengestellt. Außerdem wurden zwei größere Blöcke von 135 mm Durchmesser gegossen und zu Stangen von 25 mm Durchmesser verpreßt (Analysen in Zahlentafel 5, Legierungen Nr. 2 und 3).

Zahlentafel 5.

Legierung Nr.	Zusammensetzung		Zustand
	Kupfer %	Silizium %	
1	0,23	0,09	Gegossen
2	0,20	0,08	Gepreßt
3	0,43	0,08	Gepreßt
4	0,61	0,09	Gegossen
5	0,80	0,09	Gegossen
6	1,06	0,18	Gegossen

Von jeder Legierung wurden zwei Probestücke 48 Stunden bei 460°C geglüht: das eine wurde darauf in Wasser abgeschreckt und das andere wurde langsam im Ofen erkalten gelassen. Das Abschrecken erfolgte durch Herausziehen der Probe aus dem Ofen.

Das Feingefüge der Legierungen wurde im unbehandelten und wärmebehandelten Zustand untersucht. In den Abb. 3—13 sind einige charakteristische Gefügebilder wiedergegeben. Geätzt wurde mit einer 2proz. alkoholischen Salpetersäurelösung, und zwar wurden die abgeschreckten und im Ofen erkalteten Proben einer jeden Legierung zum besseren Vergleich gemeinsam geätzt.

Das Feingefüge einer gepreßten Stange aus reinem Magnesium ist in Abb. 3 dargestellt. Abb. 4 zeigt das Feingefüge einer gegossenen Legierung mit 1,06% Kupfer. Man sieht, daß außer den Mg_2Cu-Kristallen, welche die großen Magnesiumkörner umgeben, noch zahlreiche kleine runde Verbindungspartikel im Inneren der Körner eingelagert sind. Es sei bemerkt,

[1]) R. Sahmen: „Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium." Z. anorg. Chem. Bd. 57, S. 1. 1908.

[2]) N. J. Stepanow: „Über die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen." Z. anorg. Chem. Bd. 78, S. 1. 1912.

[3]) Für die Legierung Nr. 6, Zahlentafel 5, wurde etwas weniger reines Magnesium verwendet.

Digitized by Google

daß die Größe dieser kleinen dunklen Teilchen im Korninneren wahrscheinlich einem Vielfachen der tatsächlichen Größe der Verbindungskriställchen entsprechen. Man hat es hier offenbar mit einer Beugungserscheinung zu tun.

Aus der Tatsache, daß das Innere der Magnesiumkörner völlig von kleinen Kristallen der Verbindung Mg_2Cu durchsetzt ist, ist zu schließen, daß diese Teilchen erst nach Beendigung der Kristallisation gebildet worden sind, d. h. daß eine Entmischung im festen Zustande statt-

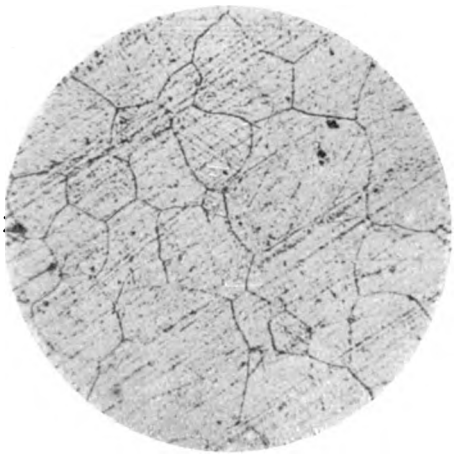


Abb. 3. Reines Magnesium. Gepreßt. 2 Stunden bei 550° geglüht und in Wasser abgeschreckt. × 80.

Abb. 4. 1,06% Cu. Gegossen. × 250.

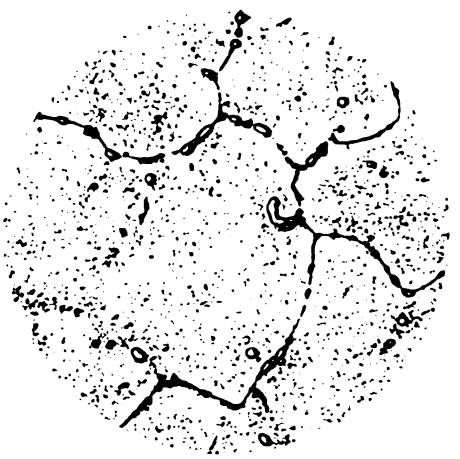


Abb. 5. 1,06% Cu. Gegossen. 48 Stunden bei 460° C geglüht und in Wasser abgeschreckt. × 250.

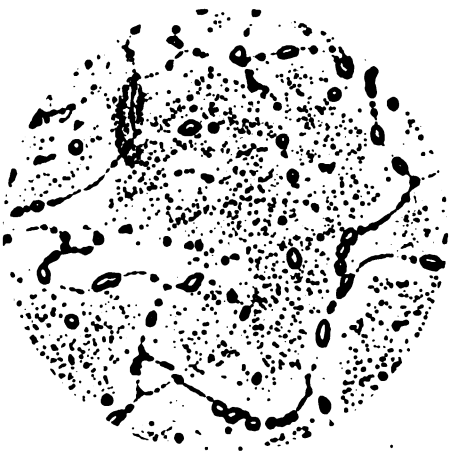


Abb. 6. 1,06% Cu. Gegossen. 48 Stunden bei 460° geglüht und langsam erkaltet. × 250.

gefunden hat. Es besteht also kein Zweifel, daß Magnesium bei hohen Temperaturen mit kleinen Kupfermengen feste Lösungen zu bilden vermag, und daß die Löslichkeit mit fallender Temperatur abnimmt. Vergleicht man die Abb. 5 und 6, die das Feingefüge derselben Legierung nach dem Abschrecken bzw. nach dem langsamen Erkalten zeigen, so sieht man, daß in beiden Fällen im Inneren der Magnesiumkörner runde Kristalle und zahlreiche kleine Partikel der Verbindung vorhanden sind. Daraus folgt, daß das Abschrecken die Ausscheidung der Verbindung

Digitized by Google

im Inneren der Körner nicht verhindert hat, d. h. daß die Entmischungsgeschwindigkeit außerordentlich groß ist. Die Größe und Menge der Kristalle und der kleinen dunklen Partikel ist jedoch in beiden Fällen verschieden. In dem Probestück, das im Ofen erkaltete, hatten die Verbindungsteilchen Zeit genug, sich zu größeren zusammenzuballen.

Das Feingefüge einer Legierung mit 0,61% Kupfer (Legierung Nr. 4, Zahlentafel 5) im abgeschreckten Zustand zeigt Abb. 7. Auch in diesem Falle ist die Ausscheidung der Ver-

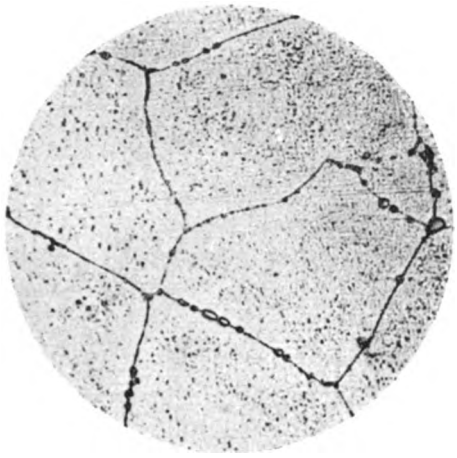


Abb. 7. 0,61% Cu. Gegossen. 48 Stunden bei 460° C geglüht und in Wasser abgeschreckt. × 250.

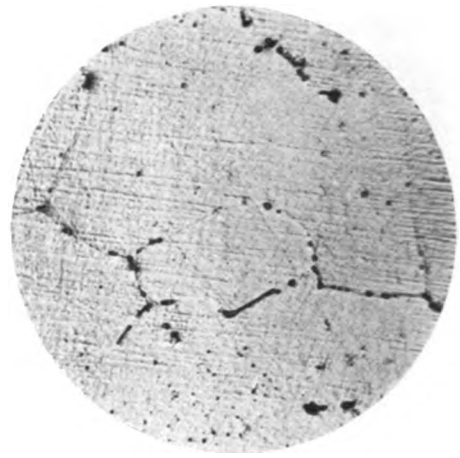


Abb. 8. 0,23% Cu. Gegossen. 48 Stunden bei 460° C geglüht und in Wasser abgeschreckt. × 250.

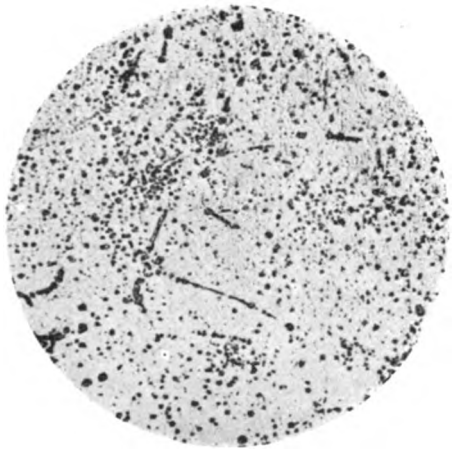


Abb. 9. 0,23% Cu. Gegossen. 48 Stunden bei 460° C geglüht und langsam erkaltet. × 250.

Abb. 10. 0,20% Cu. Gepreßt. 48 Stunden bei 460° C geglüht und in Wasser abgeschreckt. × 200.

bindung eingetreten, obgleich die Abkühlungsgeschwindigkeit groß gewesen ist.

Den Abb. 5 und 6 ganz analoge Strukturen sind in den Abb. 8 und 9 für eine Legierung mit 0,23% Kupfer wiedergegeben (Legierung Nr. 1, Zahlentafel 5). Abb. 8 zeigt, daß bei 460°C einige kleine Kristalle der Verbindung ungelöst geblieben sind. Außerdem sieht man, daß die Ausscheidung der Verbindung im Begriff war, einzutreten. Dagegen ist in der langsam erkalteten Legierung die Ausscheidung vollendet (Abb. 9). Abb. 9 beweist, daß die Sättigungsgrenze der festen Lösung bei Raumtemperatur unterhalb 0,2% Kupfer liegt.

Digitized by Google

Die Abb. 10 und 11 zeigen das Feingefüge der Legierung Nr. 2, Zahlentafel 5 (Preßmaterial), die nach dem Glühen bei 460° C abgeschreckt bzw. langsam erkaltet war. Vergleicht man Abb. 10 mit Abb. 8, so kann man schließen, daß bei der gepreßten Legierung das 48stündige

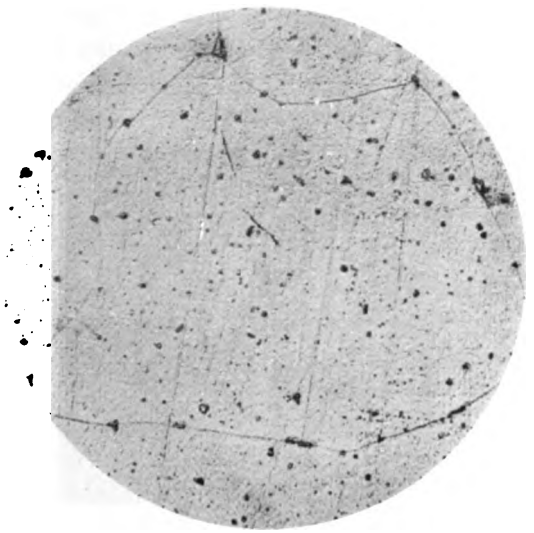


Abb. 11. 0,20% Cu. Gepreßt. 28 Stunden bei 460° C geglüht und langsam erkaltet. × 200.

Abb. 12. 0,20% Cu. Gepreßt. 48 Stunden bei 460° C geglüht und in Wasser abgeschreckt und darauf 4 Stunden bei 450° C geglüht und in flüssiger Luft abgeschreckt. × 200.

Glühen bei 460° C genügt hat, die Verbindung in Lösung zu bringen. Während des Abschreckens ist jedoch die Ausscheidung bis zu einem gewissen Grade eingetreten. Nur durch schroffes Abschrecken in flüssiger Luft konnte, wie Abb. 12 zeigt, die Ausscheidung der Verbindung Mg_2Cu fast gänzlich unterdrückt werden. Wurde das Probestück, dessen Feingefüge die Abb. 10 wiedergibt, nachträglich bei 325° C geglüht, so wurde die Ausscheidung der Verbindung vollendet (Abb. 13). Die Legierung Nr. 3, Zahlentafel 5, mit 0,43% Kupfer, die in derselben Weise behandelt worden war wie die Legierung Nr. 2 (Abb. 10 und 11), hatte selbst nach dem Abschrecken in flüssiger Luft ungelöste Verbindungskristalle. Daraus dürfte hervorgehen, daß die Sättigungsgrenze bei 485° C nicht oberhalb 0,4 bis 0,5% Kupfer liegt.

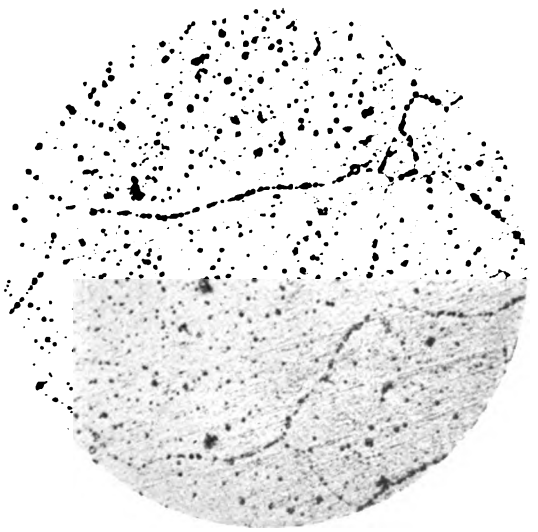


Abb. 13. 0,20% Cu. Gepreßt. 48 Stunden bei 460° C geglüht und abgeschreckt und darauf 48 Stunden bei 325° C geglüht und in Wasser abgeschreckt. × 200.

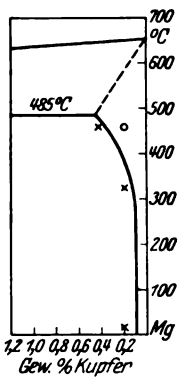


Abb. 14.
o homogen
× heterogen.

Die Löslichkeitskurve, die auf Grund der vorliegenden Ergebnisse der mikroskopischen Prüfung gezeichnet wurde, ist in Abb. 14 dargestellt.

Digitized by Google

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß Magnesium in sehr geringem Maße Kupfer in fester Lösung in sich aufzunehmen vermag. Die Löslichkeit wächst von etwa 0.1% Kupfer bei Raumtemperatur bis auf etwa 0,4—0,5% Kupfer bei 485°C an. Trotz dieser Tatsache ist es nicht möglich gewesen, bei Legierungen, die bei 450°C abgeschreckt worden waren, durch Altern bei Raumtemperatur eine merkliche Härteänderung wahrzunehmen. Das kann darauf zurückzuführen sein, daß die atomare Beweglichkeit genügend groß ist, um die Verbindung schon während des Abschreckens in Form mikroskopischer Teilchen zur Ausscheidung zu bringen (Abb. 5, 7, 8, 10). Durch langsames Erkalten ballen sich diese Teilchen zu größeren zusammen (Abb. 6, 9, 11). Das Zusammenballen wird von einer kleinen Härteabnahme (Zahlentafel 4) begleitet, während Dehnung und Querschnittsverminderung durch diesen Vorgang beträchtlich abnehmen (Zahlentafel 3). Es war zu erwarten, daß auch durch Altern bei erhöhten Temperaturen eine Abnahme der Härte eintreten würde; die Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß diese Abnahme sehr klein ist, da eine merkliche Härteänderung nicht beobachtet worden ist.

Die Untersuchung wurde im Jahre 1924 in der Versuchsanstalt für Elektronmetall der J. G. Farbenindustrie A. G. in Bitterfeld ausgeführt. Ich danke der Direktion der J. G. Farbenindustrie A. G., insbesondere Herrn Oberingenieur G. Schreiber, für die Erlaubnis, die vorliegenden Ergebnisse zu veröffentlichen, und Herrn Dr.-Ing. W. Schmidt, der mir die in Zahlentafel 2 zusammengestellten Ergebnisse der Zerreißversuche freundlichst zur Verfügung stellte.

Die Bedeutung des Gußgefüges für die Eigenschaften von Kupfer.

(Einige Beispiele für Fehlstellen in verarbeitetem Kupfer.)

Von **O. Bauer** und **G. Sachs**[1]).

Die vielfachen Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Gußkupfer haben an zahlreichen Stellen eingehende Untersuchungen zur Folge gehabt[2]). Das Ergebnis kann dahingehend zusammengefaßt werden, daß es im wesentlichen die Beschaffenheit des Gusses bzw. des Rohblockes ist, die sein Verhalten beim weiteren Verarbeiten durch Warmwalzen oder Pressen bestimmt. Eine Abhilfe kann also nur durch planmäßige Verbesserung des Gusses geschaffen werden — nicht aber durch etwaige grundlegende Änderungen im Verarbeitungsvorgang.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen ist es jedoch nicht immer möglich, die wirkliche Ursache eines bestimmten Fehlers, der meist erst in den letzten Stadien der Verarbeitung oder im Gebrauch zutage tritt, zweifelsfrei anzugeben. Es dürfte daher von Wert sein, einige Schäden an Kupfermaterial, das im Laufe der letzten Jahre durch unsere Hände gegangen ist, zu beschreiben und ihrer vermutlichen Ursache nachzugehen.

Soweit ein Fehler tatsächlich auf die Beschaffenheit des Gusses zurückzuführen ist, werden wir die Ursache in einer der drei charakteristischen Eigenschaften eines Gußstückes, d. i. entweder in seiner chemischen Zusammensetzung, in seiner Dichtigkeit oder in seinem Gefüge, zu suchen haben.

[1]) Original: Metall u. Erz, Bd. 24, S. 154. 1927.

[2]) Z. B. O. Bauer und O. Vollenbruck: Mitt. Prüf.-Amt Bd. 40, S. 151—156. 1922; W. Wunder: Vortrag Hauptvers. d. D. Ges. f. Metallkunde 1925, Breslau; J. Czochralski: Z. Met. Bd. 18, S. 1—6, 43—50. 1926; E. Seidl und E. Schiebold: Z. Met. Bd. 18, S. 241—246, 315—321, 343—346. 1926.

Digitized by Google

Gußgefüge.

Das Kristallgefüge von Gußkupfer, sei es von Drahtbarren (Abb. 1), Knüppeln (Abb. 2), Cakes usw., ist durch die Anwesenheit großer stengeliger Kristalle ausgezeichnet, die aus der zunächst erstarrenden feinkörnigen Schicht in Richtung des Temperaturgefälles aufwachsen. Besonders an der luftgekühlten Oberfläche von Barren usw. entsteht stets ein sehr grobstrahliger Stern, der schon, wie Abb. 3 zeigt, beim bloßen Abhobeln des Blockes deutlich erkennbar

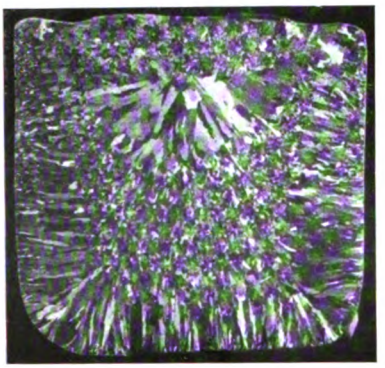


Abb. 1. Gußgefüge eines Drahtbarrens aus Elektrolytkupfer (geätzt mit HNO_3.) (Vergr. 0,5×.)

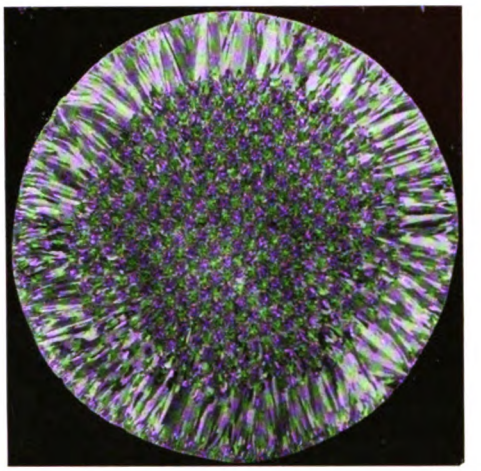


Abb. 2. Gefüge eines umgeschmolzenen Kupferknüppels. (Vergr. 0,5×.)

wird[1]). Obwohl die strahlige Gefügeausbildung vielfach für die in den letzten Jahren epidemisch aufgetretenen Verarbeitungsschwierigkeiten verantwortlich gemacht wird[2]), ist es bisher anscheinend nicht gelungen, sie durch praktisch durchführbare Gießbedingungen zu unterdrücken.

Andererseits lassen aber schon die bisherigen Untersuchungen, ebenso wie das durch unsere Hände gegangene Material erkennen, daß zwar bei groben Versagern in den ersten Stichen, wie etwa beim Barren der Abb. 4, stets grobstrahliges Gefüge vorliegt, daß aber Barren mit solchem Gefüge sich auch sehr häufig anstandslos verwalzen lassen.

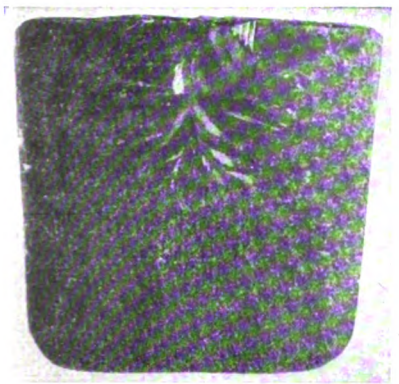


Abb. 3. Abgehobelter Querschnitt eines Kupferbarrens. Die Kristalle treten infolge ihres unterschiedlichen Verhaltens gegen Hobeln in Erscheinung. (Vergr. 0,5×.)

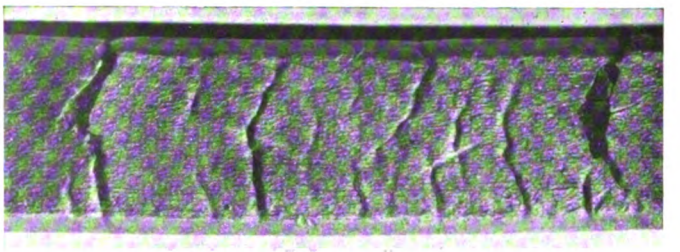


Abb. 4. Kupferbarren beim Walzen gerissen. (Vergr. 0,5×.)

Wir werden daher zunächst nur den Schluß ziehen können, daß Begleiterscheinungen grobstrahligen Gefüges die Verarbeitbarkeit des Gußkupfers stark beeinträchtigen. Was die eigentliche Ursache hierfür ist, entzieht sich jedoch bisher der Feststellung.

[1]) Dies dürfte teilweise auf die verschiedene Bearbeitbarkeit verschiedener Kristallflächen zurückzuführen sein. [2]) W. Wunder a. a. O.; J. Czochralski a. a. O.; E. Seidl und E. Schiebold a. a. O.

Digitized by Google

Von wesentlichem Einfluß auf den Gefügeaufbau ist die Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Guß. Schnelles Abkühlen, bzw. ein starkes Temperaturgefälle zwischen Außen- und Innentemperatur eines erstarrenden Gußblockes hat stets grobstrahliges Gefüge zur Folge. Zu schnelles Abkühlen sollte daher vermieden werden. Die praktische Erfahrung steht damit in Übereinstimmung. Schnell abgekühlte Blöcke, Barren usw. zeigen beim Auswalzen im allgemeinen mehr Neigung zum Aufreißen als langsam abgekühlte[1]), zuweilen entstehen sogar schon bei der Erstarrung Risse[2]) im Gußblock. Auch die mit Kühlkokillen erzielten günstigen Ergebnisse stehen mit obigen Ausführungen nicht in Widerspruch. W. Rohn wies in einer Aussprache vor der D. Ges. f. Metallkunde darauf hin, daß bei Kühlkokillen ein Luftspalt zwischen Guß und Kokillenwandung entsteht, der eine besonders langsame Abkühlung gewährleistet. Zur Erzielung einwandfreien Walzprodukts wäre demnach nicht zu schnelle Abkühlung des Kupfergusses erforderlich.

Dichtigkeit.

Eine weitere Ursache für zahlreiche Fehler kann in der Undichtigkeit der gewöhnlichen Kupfergüsse gesucht werden.

In erster Linie ist es die starke Lösungsfähigkeit des flüssigen Kupfers für Gase, insbesondere für Wasserstoff und schweflige Säure, die häufig zu starker Porosität führt[3]).

Die Aufnahmefähigkeit des flüssigen Bades für Gase steigt mit der Temperatur. Je heißer das Metall vergossen wird, um so gasreicher ist es. Während der Erstarrung beginnen die Gase zu entweichen. Teils gelangen sie noch an die Oberfläche, zum größeren Teil werden sie jedoch von dem erstarrenden Kupfer festgehalten; sie finden sich alsdann in Bläschenform oft von mikroskopischer Feinheit vorwiegend im oberen Teil des Gußstückes angereichert vor.

Besonders liegend gegossene Barren scheinen oft sehr undicht zu sein, da das spezifische Gewicht in der Regel zwischen 8,3 und 8,5 schwankt, also bis zu 8% geringer ist als des kompakten, verarbeiteten Kupfers (8,95)[4]). Die Art dieser Undichtigkeiten läßt sich bisweilen, wie in Abb. 5, durch Ätzen (mit 20 proz. HNO_3) erkennen. Der ganze Guß ist von feinen Bläschen durchsetzt, die sich außerdem in den stengeligen Kristallen kristallographisch orientiert aneinanderreihen[5]). Im Falle der Abb. 5 handelte es sich um ein Material, das große Verarbeitungsschwierigkeiten bot und dessen Kristallgefüge dem des Barrens in Abb. 1 ähnelte, der sich jedoch einwandfrei verhalten hatte. Beim Barren der Abb. 1 war es nicht möglich, durch Ätzen etwaige Undichtigkeiten freizulegen, obwohl das spezifische Gewicht eines Probestückes nur 8,39 betrug.

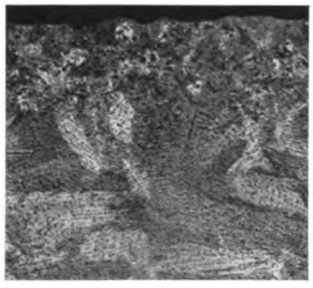


Abb. 5. Querschnitt eines Drahtbarrens, auf Poren geätzt. (20% HNO_3.)

Erst mit Hilfe der in Abb. 6 wiedergegebenen Röntgendurchleuchtungen von 0,5 mm dicken Plättchen ließ sich auch in diesem Gusse (Abb. 6b) ein außerordentlich feines und gleichmäßiges Netzwerk von Hohlräumen aufdecken. Gegenüber dem ersten Gußbarren in Abb. 6a erscheint hier die Verteilung der Gasblasen für die Weiterverarbeitung viel günstiger, besonders da die reihenweise Anordnung fortfällt, die im Röntgenbild Abb. 6a fast die

[1]) Vgl. Z. Met. Bd. 18, S. 128—129. 1926.

[2]) W. Wunder a. a. O. Nach W. Stahl: Met. u. Erz Bd. 19, S. 57—59. 1921 entstehen durch Haften des erstarrten Metalls an rauhen Stellen der Kokille Risse im Guß.

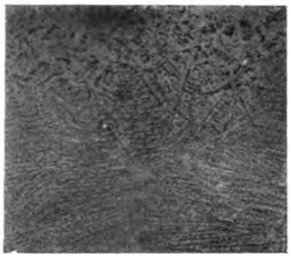
[3]) W. Stahl: Met. u. Erz Bd. 16, S. 443—444. 1919; Bd. 19, S. 57—59. 1921; Bd. 23, S. 117—118. 1926; A. G. Lobley und D. Jepson: J. Inst. Met. Bd. 35, S. 213—229. 1926; C. S. Smith: J. Inst. Met. Bd. 36, II, S. 406, Vorbericht; Engg. Bd. 122, S. 520—522. 1926.

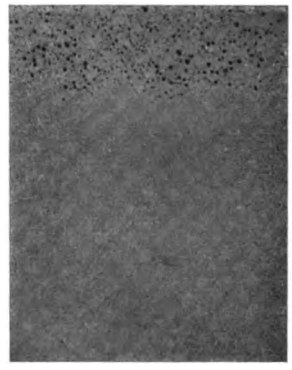
[4]) W. Stahl a. a. O. [5]) E. Seidl und E. Schiebold a. a. O.

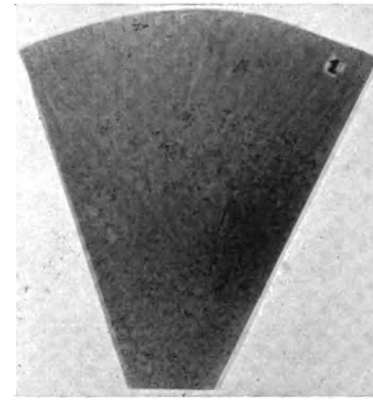
Digitized by Google

Anwesenheit von Rissen vortäuscht. Durch Durchschmieden erhöhte sich das spezifische Gewicht eines Probestückes aus dem Barren der Abb. 1 von 8,39 auf 8,90.

Auch bei zu heiß vergossenen Cakes treten, wie Abb. 8 zeigt, häufiger größere Gasporen auf, die sich besonders an der Oberfläche — aber auch an den Grenzen des strahligen Gefüges — anhäufen (vgl. Abb. 6b). Blasen und Schiefer bei Blechen, wie in Abb. 9 und 10, werden vielfach







a) Drahtbarren, Dichte 8,49. b) Drahtbarren, 8,49. c) Gußknüppel, Dichte 8,85.

Abb. 6. Röntgendurchleuchtungen von Kupferguß (Nat. Größe).

auf solche Gasblasen, die durch das Walzen stark zusammengepreßt werden, zurückzuführen sein. Im Falle des gezogenen Bechers in Abb. 10 z. B. zeigte die Gefügeuntersuchung entsprechend Abb. 11a langgestreckte Blasen unter der Oberfläche, die in Risse (Abb. 11b) ausliefen.

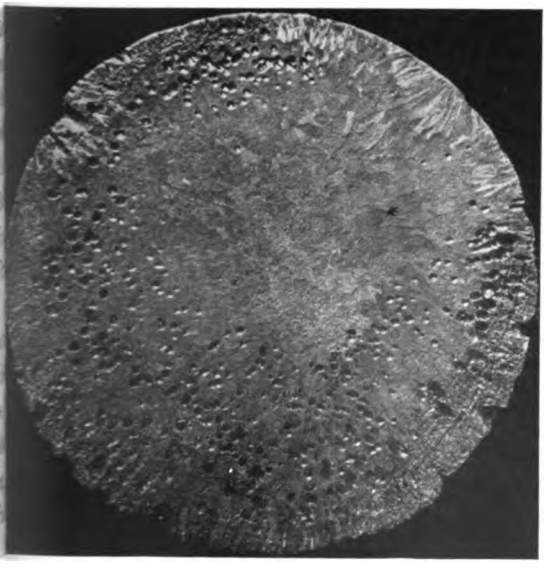


Abb. 7. Querschnitt eines Gußknüppels von Kopfende mit zahlreichen Gasblasen. (Vergr. 1 ×.)

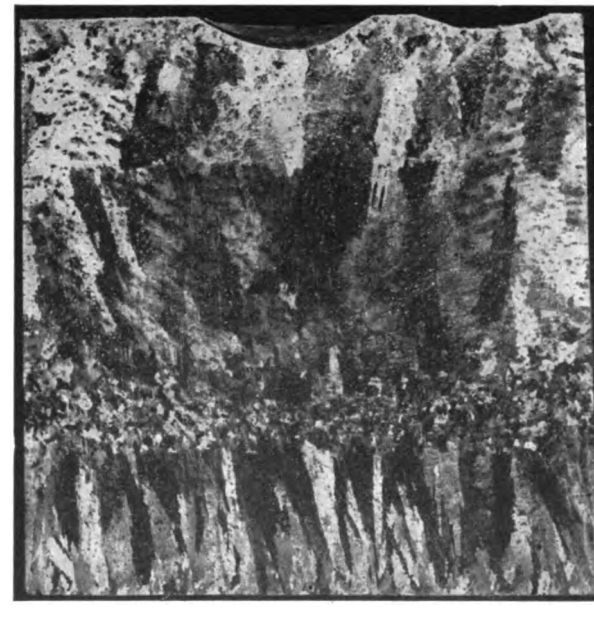


Abb. 8. Querschnitt eines Kupfercake, stark blasig (geätzt mit Kupferammoniumchlorid). (Vergr. 0,5 ×.)

Im Gegensatz zu liegend gegossenen Barren erwiesen sich einige stehend gegossene Knüppel als außerordentlich dicht. Probestücke aus dem Knüppel der Abb. 2 ergaben ein spezifisches

Digitized by Google

Gewicht von 8,84—8,85[1]); und auch das Röntgenbild in Abb. 6c zeigt deutlich die Dichtigkeit des Gusses[2]).

Auf der anderen Seite besitzen Gußknüppel anscheinend die Neigung zur Bildung von größeren Gasblasen. Das Kopfende eines Gußknüppels von ca. 70 mm Durchmesser ließ, entsprechend Abb. 7 zahlreiche Gasblasen erkennen; und auch im weiteren Verarbeitungsgang traten bei diesem Knüppel verschiedentlich Fehlstellen auf. Der Gußknüppel in Abb. 2 von ca. 115 mm Durchmesser war dagegen in jeder Beziehung einwandfrei.

Lunker treten in der Regel bei Kupfergüssen nicht auf, da die Neigung zur Gasaufnahme der Lunkerbildung entgegensteht[3]). Dagegen wird Luft von flüssigem Kupfer gern während des Vergießens

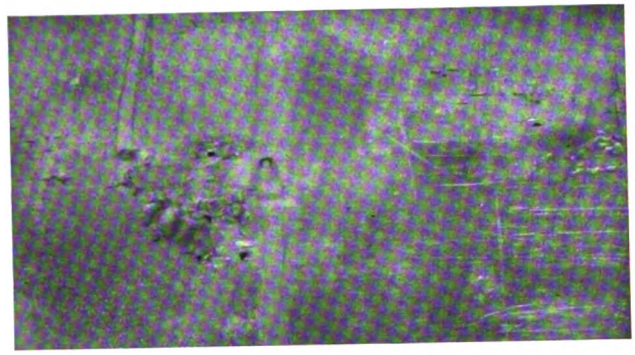


Abb. 9. Kupferblech mit Blasen und Schlieren. (Vergr. 0,5×.)

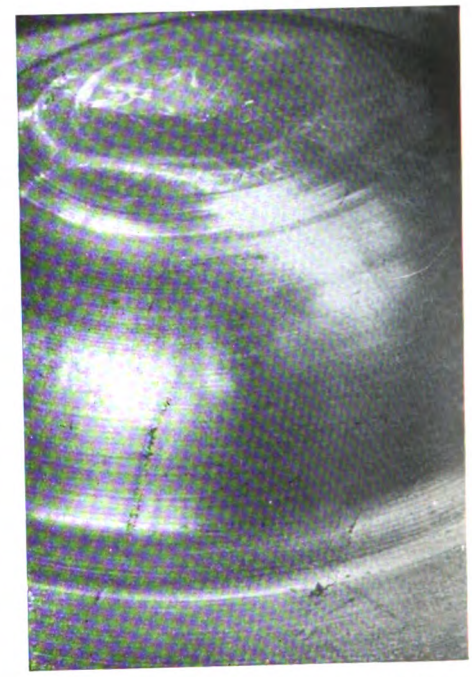


Abb. 10. Kupferbecher mit Blasen und Rissen. (Vergr. 0,5×.)

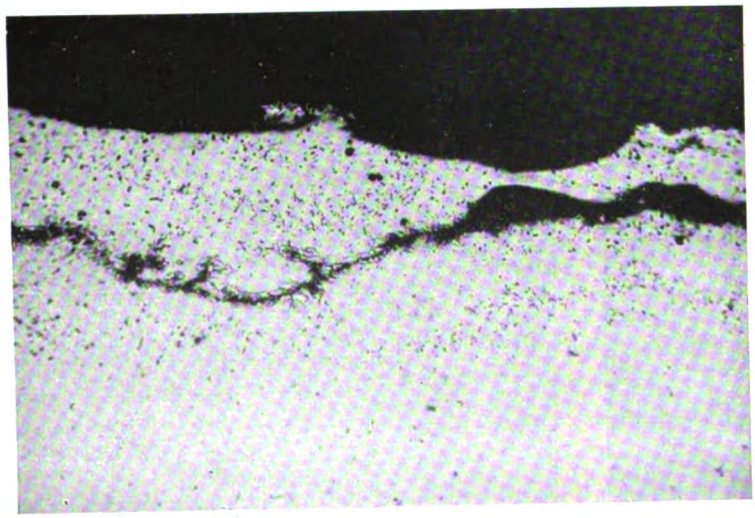


Abb. 11a. Blase an der Oberfläche. (Vergr. 200×.)

mitgerissen und bleibt beim Erstarren in Form kleinerer und größerer Blasen zurück. In einem frisch durchschnittenem Guß unterscheiden sich die Luftblasen durch ihre rot oder dunkel oxydierte Oberfläche deutlich von den Gasblasen mit blanker Oberfläche. Die Wandungen von Luftblasen sind auch im Schliffbild (vgl. Abb. 13) stark oxydisch, da unmittelbar unter dem Schmelzpunkt Sauerstoff in Kupfer hineindiffundiert[4]).

[1]) Die Dichtigkeit ist vielleicht auf die Anwesenheit von Phosphor zurückzuführen. Die Analyse ergab bei diesem Knüppel 0,08% P, während Drahtbarren phosphorfrei sind.

[2]) Es sei hier auch darauf hingewiesen, daß in Abb. 6c die einzelnen Kristalle zu erkennen sind, offenbar infolge verschieden starker Durchlässigkeit des Röntgenlichts.

[3]) W. Stahl: Met. u. Erz Bd. 19, S. 57—59. 1921; Bd. 23, S. 117—118. 1926; C. S. Smith a. a. O.

[4]) P. Siebe: Z. f. Anorg. Chem. Bd. 154, S. 126—129. 1926.

Digitized by Google

Bisweilen finden sich jedoch in verarbeitetem Kupfer, z. B. im Draht der Abb. 12—14, derart ausgedehnte Fehlstellen, daß man eher von einem Lunker als von einer Luftblase sprechen kann. Die Mikroaufnahme Abb. 13 zeigt die für Lufteinschlüsse charakteristische oxydulhaltige Oberfläche. Durch den Verarbeitungsvorgang ist die Hohlstelle, wie Abb. 12 zeigt, so zusammengepreßt, daß im Querschnitt der Fehler kaum zu entdecken ist. Erst bei der Verwendung klafft die Doppelung, wie z. B. nach einem Zerreißversuch (siehe Abb. 14), weit auf.

Schließlich zeigen die Abb. 15 und 16 noch unganze Stellen in gezogenen Sechskantstangen, deren Abmessungen auf Blasen von einigen Millimetern Durchmesser im ursprünglichen Guß hindeuten. Die unganzen Stellen enthalten große oxydische Einschlüsse. Woher solche groben Einschlüsse mitten in den Stab hineinkommen, ist jedoch nicht ganz klar[1]).

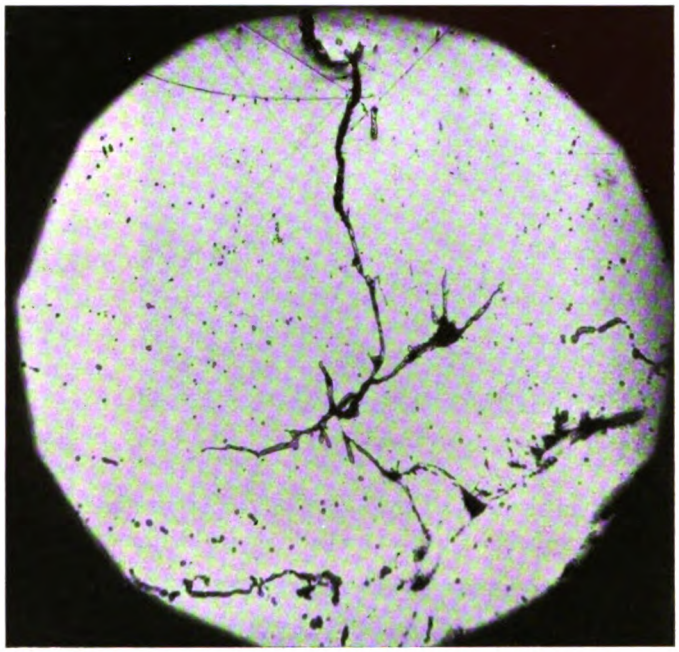


Abb. 11 b. Risse als Fortsetzung der Blasen. (Vergr. 200×.)

Abb. 11 a und b. Mikroaufnahmen eines Kupferbechers mit Blasen.

Blasen im Guß sind sehr schwer zu vermeiden. Sie können, wie besprochen, von gelösten Gasen, von Gasen aus der Eisenkokille oder von mitgerissenen Luftblasen herrühren. Das Mitreißen von Luft sucht man durch Einschmieren der Kokille und auch durch möglichst tiefes Gießen zu vermeiden. Eisenkokillen werden neuerdings wegen ihrer Neigung zu Gasabgabe durch Kupfer ersetzt. Um die durch Gasaufnahme bedingten Schäden möglichst einzuschränken, hat sich die Einhaltung einer möglichst niedrigen Gießtemperatur (1100 bis 1150°C) bewährt.

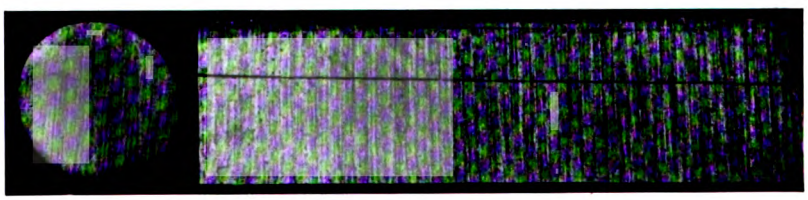


Abb. 12. Rundstange von 8 mm Durchmesser mit ausgedehnter Fehlstelle infolge eines Lufteinschlusses. (Vergr. 3×).

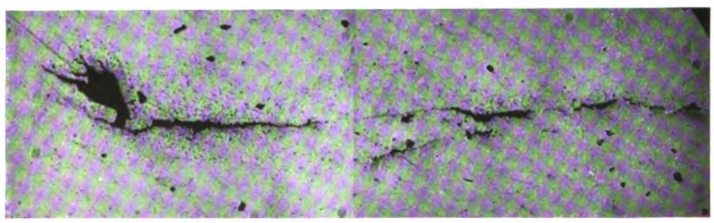


Abb. 13. Querschnitt einer Rundstange mit Fehlstelle. Der hohe Oxydulgehalt der Wandungen deutet auf einen Lufteinschluß hin. (Vergr. 40×.)

Oxyduleinschlüsse.

Am häufigsten lassen sich Fehlstellen im Fertigstück auf zu hohen Oxydulgehalt zurückführen.

Ein gewisser Sauerstoffgehalt ist bei Raffinadekupfer und auch bei umgeschmolzenem Elektrolytkupfer unentbehrlich.

[1]) Vielleicht ist es möglich, auch diesen Fall auf eine spätere Sammelkristallisation der Oxydulpartikel in der Nähe ursprünglicher Luftblasen zurückzuführen.

Digitized by Google

Bei zähgepoltem Kupfer gibt der Sauerstoffgehalt in Form von Cu_2O-Einschüssen eine Gewähr dafür, daß das Kupfer nicht überpolt ist und daß keine mischkristallbildenden Verunreinigungen vorliegen, die die Leitfähigkeit stark herabsetzen[1]). Sehr sauerstoffarmes Kupfer ist auch häufig, wie z. B. der Knüppel in Abb. 7, stark blasig.

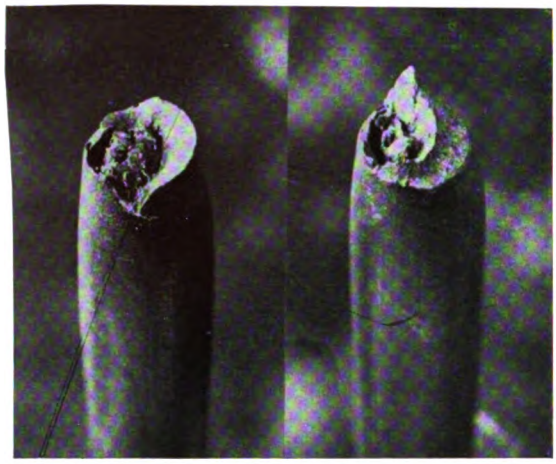


Abb. 14. Rundstange, infolge einer Doppelung durch einen Lufteinschluß beim Zerreißen aufgeklappt. (Vergr. 3×.)

Bei einem Guß, der an sich den normalen Sauerstoffgehalt (etwa 0,06—0,08% O) hat, reichert sich, wie Abb. 17 und 18 zeigen, der Sauerstoff (in Form des Kupfer-Kupferoxydul-Eutektikums an den Korngrenzen) an der mit Luft in Berührung stehenden Oberfläche in einer verhältnismäßig dünnen Schicht von wenigen Millimetern stark an. Ein Drahtbarren, wie ihn Abb. 1 zeigt, besitzt überall bis nahe an die Oberfläche heran fast gleichen Sauerstoffgehalt, also auch an den Kokillenwandungen; nur an der Oberfläche kann der Oxydulgehalt unter Umständen die eutektische Zusammensetzung (3,4% Cu_2O)[2]) erreichen.

Wenn keine Qualitätsware verlangt wird, werden Gußbarren vielfach mit der oxydischen

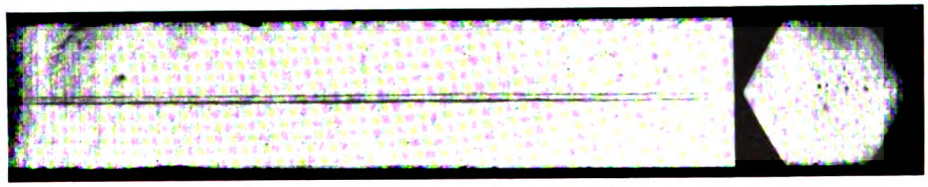


Abb. 15. Sechskantstange mit langgestreckten Fehlstellen. (Vergr. 1×.)

Fläche verwalzt, da in der Wärme auch das Oxydul einigermaßen bildsam ist[3]). Bei einem auf diese Weise hergestellten Blech, wie z. B. in Abb. 19a u. b, ist äußerlich ein Unterschied zwischen der oxydischen und oxydfreien Oberfläche kaum zu erkennen. Die Schädlichkeit des Oxydulgehaltes tritt jedoch besonders bei Beanspruchungen in der Kälte oder beim Glühen in reduzierender Atmosphäre[4]) zutage. Letzteres ist für die Schweißtechnik von einiger Bedeutung. Schließlich macht sich ein hoher Gehalt an Cu_2O bei polierten Blechen unangenehm bemerkbar, da die betreffenden Stellen matt bleiben[5]).

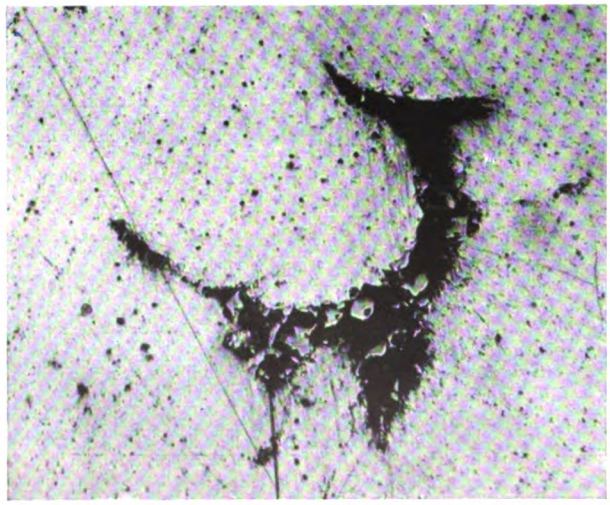


Abb. 16. Mikroaufnahme des Querschnittes einer Sechskantstange mit Hohlraum. (Vergr. 200×.)

Bei mechanischer Beanspruchung erweist sich, wie Abb. 20 an einem Zerreißstab zeigt, der aus dem in Abb. 19 wiedergegebenen Blech herausgearbeitet wurde, die oxydische Oberfläche als sehr

[1]) Johnson: Met. Ind. Bd. 17, S. 205, 1925; vgl. Z. Met. Bd. 18, S. 162—164. 1926.
[2]) E. Heyn, Mitt. K. Techn. Vers.-Anst. Bd. 18, S. 315—329. 1900. [3]) P. Siebe a. a. O.
[4]) E. Heyn: Z. V. D. I. Bd. 46, S. 1115—1123. 1902; O. Bauer und O. Vollenbruck a. a. O.
[5]) Johnson: a. a. O.

Digitized by Google

spröde und reißt überall bis zu einer Tiefe von etwa 1 mm auf. Im Schliff (Abb. 21) erkennt man an der Oberfläche an Stelle des ursprünglichen Eutektikums (Abb. 17) zahlreiche, durch das Glühen zu beträchtlicher Größe angewachsene und durch das Walzen in die Länge gezogene

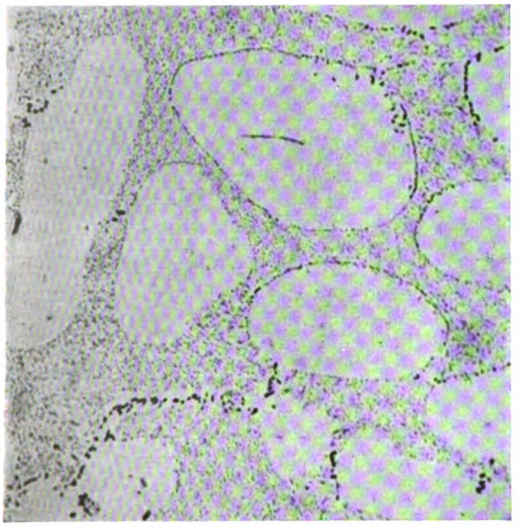


Abb. 17. Mikroaufnahme vom oberen Rand eines Drahtbarrens. (Vergr. 200×.)

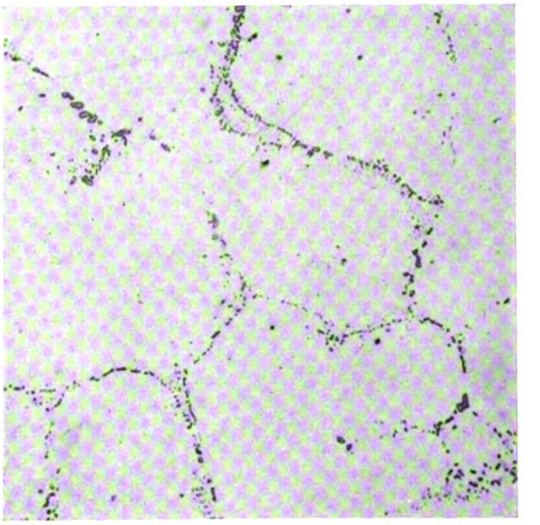


Abb. 18. Mikroaufnahme aus der Mitte eines Drahtbarrens. (Vergr. 200×.)

Oxydulkörner[1]), während im Innern der Oxydulgehalt viel geringer ist und die Oxydulpartikel kleiner sind, ähnlich wie in einem einwandfreien Blech oder Rundstab, dessen Oxydulgehalt etwa durch Abb. 22 veranschaulicht wird.

Bei Anwesenheit reduzierender Gase reißt die oxydulhaltige Oberfläche, wie es von den Untersuchungen von Heyn und Bauer[2]) her bekannt ist, auf und das Kupfer wird vollkommen brüchig. Abb. 23 zeigt z. B. einen Kupferdraht, der einseitig mit reduzierenden Gasen in Berührung gekommen ist und an dieser Seite dadurch brüchig und rissig geworden ist. Stark oxydisches Kupfer wird dabei, schon durch Glühen bei sehr niedrigen Temperaturen (200°) verdorben[3]); bei handelsüblichem Kupferdraht genügte eine vierstündige Glühbehandlung bei 700° in Leuchtgas, um ihn ebenfalls ganz spröde zu machen. Bei Handelskupfer sollte daher das Glühen in möglichst neutraler Atmosphäre durchgeführt werden.

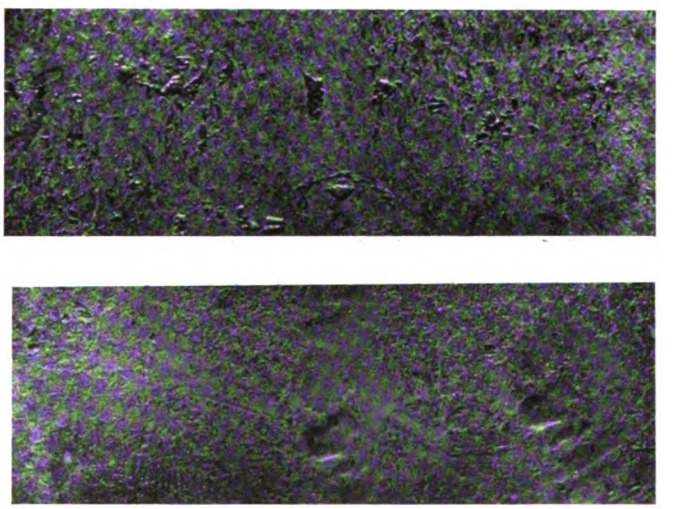


Abb. 19a und b. Oberfläche eines Kupferbleches. (Vergr. 1,2×.)

[1]) W. Baucke: Int. f. Metallographie Bd. 4, S. 155—166. 1913; P. Siebe a. a. O. [2]) A. a. O.
[3]) O. Bauer und O. Vollenbruck a. a. O.; C. S. Smith a. a. O.

Digitized by Google

Die unerwünschte Anwesenheit von Oxydul an der Oberfläche von Drahtbarren, Cakes usw. vermeidet man heute meist dadurch, daß man die Oberfläche abfräst. Trotzdem weist ein warm vorgewalztes Blech häufig noch an der Oberfläche Risse auf, die durch Ausmeißeln entfernt werden müssen. Abb. 24 zeigt solche beim Meißeln (mit Luftdruck) entstandene Späne mit Rissen; und die Mikroaufnahmen des Risses (Abb. 25a) und des Materials in einiger Entfernung vom Risse (Abb. 25b) lassen sehr große, durch das Walzen zeilenförmig angeordnete Oxyduleinschlüsse erkennen, die jedenfalls für die Entstehung der Risse verantwortlich sind.

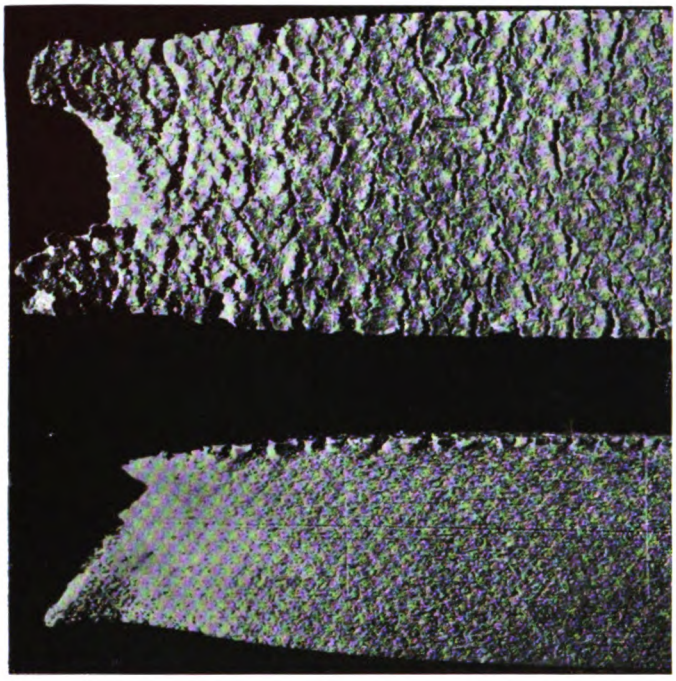


Abb. 20. Zerrissener Flachstab aus Kupferblech. (Vergr. 2×.)

Abb. 26 und 27 geben ein weiteres Beispiel dafür, daß bei Drahtbarren trotz des Abfräsens noch Fehlstellen durch Oxyduleinschlüsse vorkommen. An einem Probestab aus warmgewalztem Blech (Abb. 26) entstanden Risse; und die mikroskopische Untersuchung ergab, wie Abb. 27 zeigt, ganz ungewöhnlich große Oxyduleinschlüsse als Ursache.

Dem hohen Oxydulgehalt an der freien Oberfläche geht man heute vielfach auch dadurch aus dem Wege, daß man stehend (von oben) gießt. Der Querschnitt des Gußknüppels in Abb. 2

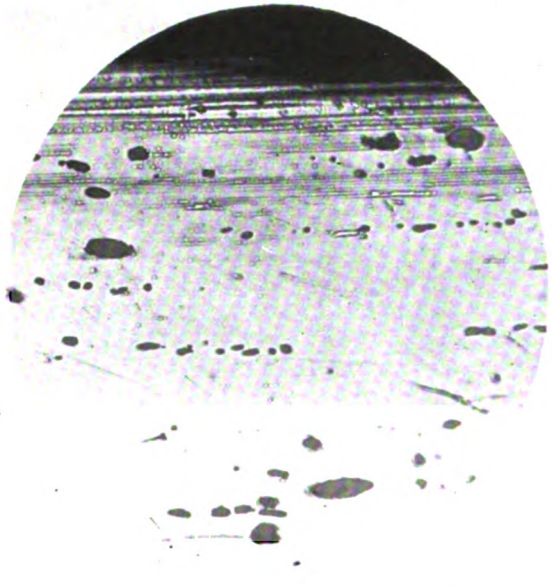


Abb. 21. Mikroaufnahme von der Oberfläche eines Kupferbleches. (Vergr. 175×.)

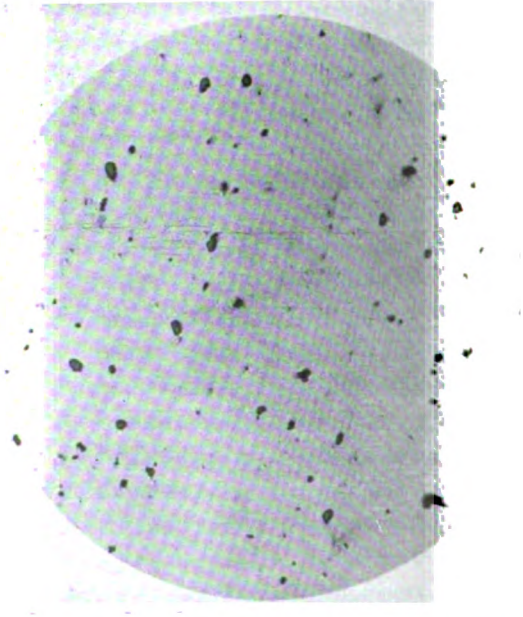


Abb. 22. Mikroaufnahme von verarbeitetem Kupfer mit norma Oxydulgehalt. (Vergr. 200×.)

Digitized by Google

zeigt z. B. überall den gleichen geringen Sauerstoffgehalt, auch unmittelbar an den Kokillenwandungen, so daß ein Abfräsen der Oberfläche unnötig ist. Naturgemäß reichern sich nun die Blasen und Oxyduleinschlüsse im Kopf an, der vor oder während der Weiterverarbeitung entfernt wird.

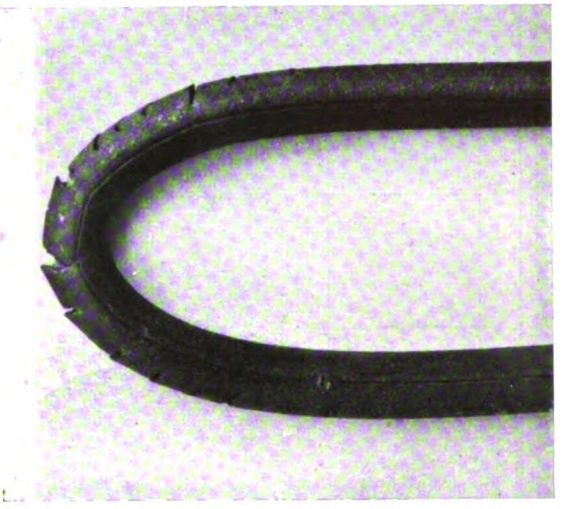


Abb. 23. Kupferdraht, infolge Berührung mit reduzierenden Gasen einseitig abgerissen. (Vergr. 1×.)

Gefüge und Festigkeitseigenschaften des verarbeiteten Kupfers.

Kleingefüge und Eigenschaften des verarbeiteten Kupfers sind nach Tabelle 1 vom Gußgefüge weitgehend unabhängig. Ob als Ausgangsmaterial ein poröser Drahtbarren (Abb. 1) oder ein dichter Knüppel (Abb. 2) gewählt wird, macht sich in den Festigkeitszahlen schon nach der ersten Verdichtung durch Walzen oder Pressen nicht mehr bemerkbar.

Dagegen haben nach Tabelle 1 und Abb. 28 bereits geringe Unterschiede im Gang der Verarbeitung einen deutlichen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften. Obwohl das auf verschiedene Weise hergestellte Ausgangsmaterial, wie auch die daraus gleichartig weitergewalzten Bänder bis zum vorletzten Stich fast die gleiche Festigkeit und Dehnung aufweisen, zeigen die fertigen Bänder ganz

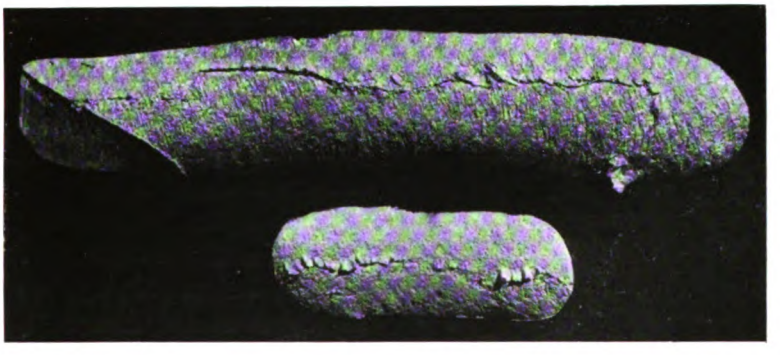


Abb. 24. Späne aus warm gewalztem Kupferblech mit Rißstellen. (Vergr. 1×.)

erhebliche Unterschiede in ihren Eigenschaften. Das eine Band besitzt eine Festigkeit von 26,1 kg/qmm bei 38% Dehnung, das andere nur 23,8 kg/qmm Festigkeit bei 31% Dehnung (als Mittel aus 6 Versuchen von verschiedenen Enden des Bandes).

Der Befund der röntgenographisch[1]) durchgeführten Gefügeuntersuchung stimmt mit dem Ergebnis der mechanischen Versuche insofern überein, als entsprechend Abb. 29—38 erst bei der vorletzten Glühung Unterschiede im Gefüge nachweisbar sind. Und zwar erscheint

[1]) Über die Bedeutung der Röntgenaufnahmen sei kurz folgendes bemerkt. Die Korngröße des Materials spiegelt sich in der Größe der einzelnen „Interferenzpunkte" wieder. Bei sehr kleinen, kristallographisch einheitlichen Bereichen entstehen stetig geschwärzte Kreise. Die Kristallanordnung ist gesetzmäßig, wenn in Röntgenbild diese „Interferenzkreise" in regelmäßiger Weise Häufungsstellen aufweisen und in der Mitte eine Sternfigur auftritt.

Digitized by Google

Tabelle 1. Festigkeit (σ_B) und Bruchdehnung (δ_{10}) von verschiedenen Stufen von Walzkupfer.

Nr.	Material	Querschnitt	Vorbehandlung	Festigkeitseigenschaften												Bemerkungen
				A.		B.		C.		D.		E.		F.		G.		
				Vorgewalzt[1]) bzw. gepreßt		Gewalzt auf 2 mm		Gewalzt auf 2 mm, gegl. 500° 3 St.		Gewalzt auf 0,50 mm		Gewalzt auf 0,50 mm, gegl. 500° 4 1/2 St.		Gewalzt auf 0,17 mm		Gewalzt auf 0,17 mm, gegl. 400° 4 1/2 St.[1])		
		mm		σ_B kg/mm²	δ_{10} %	σ_B kg/mm²	δ_{10} %	σ_B kg/mm²	δ_{10} %	σ_B kg/mm²	δ_{10} %	σ_B kg/mm²	δ_{10} %	σ_B kg/mm²	δ_{10} %	σ_B kg/mm²	δ_{10} %	
1	Elektrolytbarren	90×90	gewalzt auf 4 mm	23,4	47	37,7	5	22,8	48	43,1	5	25,5	41	42,2	2	24,5	33	Im allgemeinen Mittelwerte aus drei Versuchen.
2	Gußknüppel	70 ∅	,,	23,1	47	37,2	6	22,9	48,5[3])	43,0	5	25,7	43	42,4	3	24,9	35[3])	
3	Elektrolytbarren	90×90	gepreßt auf 6 mm	23,1	43[3])	38,1	5	22,7	49	43,1	5	25,2	45	41,9	2,5	23,8[5])	31[5])	
4	Gußknüppel	115 ∅	,,	22,8	44	38,7	6	23,2	50[4])	43,6	6	26,4	44	43,7	2	26,1[6])	38[6])	

[1]) Je vier Versuche. [2]) Je sechs Versuche. [3]) Eine Probe wegen Fehler ausgeschlossen.
[4]) Eine Probe mit drei Einschnürungen ausgeschlossen. [5]) Geordnetes Gefüge. [6]) Ganz ungeordnetes Gefüge.

das Gefüge der Probe $4E$ am feinkörnigsten, das der Probe $3E$ am grobkörnigsten. Be-

Abb. 28. Festigkeit und Dehnung von Kupferblech nach verschiedener Vorbehandlung.

sonders aber zeigen die fertigen, ausgeglühten Bändern wie in den Festigkeitseigenschaften so auch im Gefüge die größten Unterschiede. Das Blech $4G$ (Abb. 38) mit den besten Festigkeitseigenschaften weist ein ganz ungeordnetes Gefüge auf, während die Röntgenaufnahme des Bleches $3G$ (Abb. 33) mit den niedrigsten Festigkeits- und Dehnungswerten eine ausgesprochene Gleichlagerung der Kristalle besitzt. Die anderen Proben ($1G$ und $2G$) liegen sowohl dem Gefüge als auch den Eigenschaften nach zwischen diesen beiden.

Durch eine systematische Untersuchung[1]) konnte dieser Zusammenhang zwischen Gefüge und Festigkeitseigenschaften (darunter auch und Tiefung) sichergestellt und mit den Eigenschaften einzelner Metallkristalle[2]) verknüpft werden. Daher erfordert auch die Frage einig Aufmerksamkeit, wie das Gefüge systematisch beeinflußt werden kann. Die Untersuchung hat

[1]) Frhr. v. Göler und G. Sachs: Z. Phys., Bd. 41. S. 889—906. 1927.

[2]) R. Karnop und G. Sachs: Z. Phys., Bd. 41, S. 116—139. 1927.

Digitized by Google

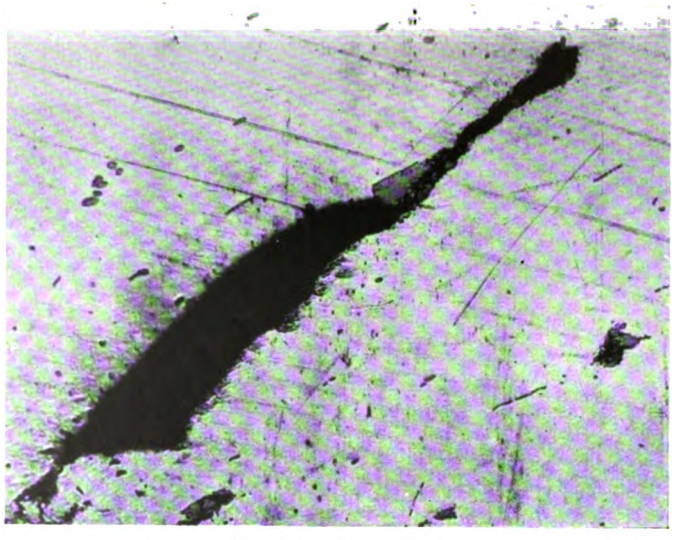


Abb. 25 a. (Vergr. 200×.)

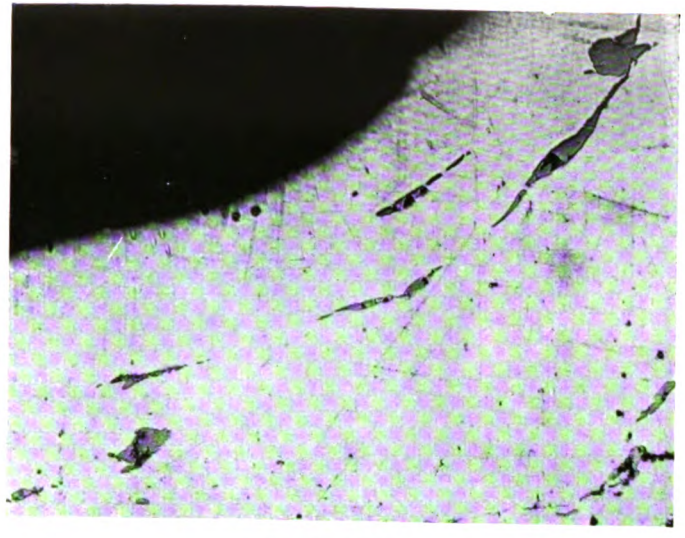


Abb. 25 b. (Vergr. 200×.)

Abb. 25 a und b.
Mikroaufnahmen von Rißstellen in warmgewalztem Kupferblech.

Abb. 26. Zerreißstab aus gepreßtem Kupferband mit Fehlstellen. (Vergr. 80×.)

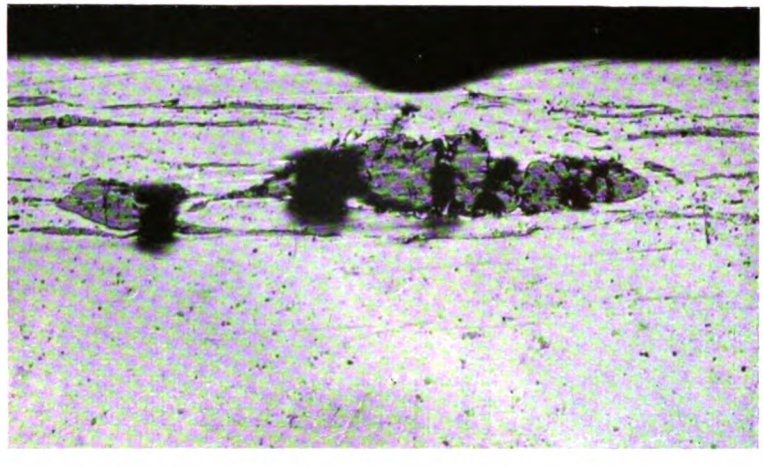


Abb. 27. Mikroaufnahme der Oberfläche eines gepreßten Kupferbandes mit sehr großen Oxyduleinschlüssen. (Vergr. 80×.)

Digitized by Google

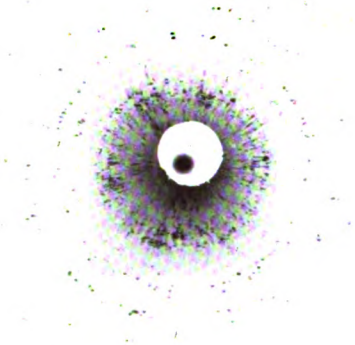


Abb. 29. Drahtbarren 6 mm warm gepreßt.
(Probe 3 A.)

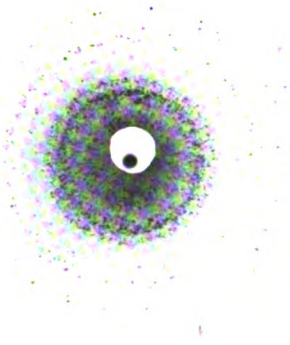


Abb. 30. Kalt gewalzt 2 mm; gegl. 500°, 3 St.
(Probe 3 C.)

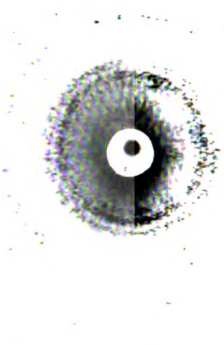


Abb. 31. Kalt gewalzt 0,5 mm; gegl. 500°, 4½
(Probe 3 E.)

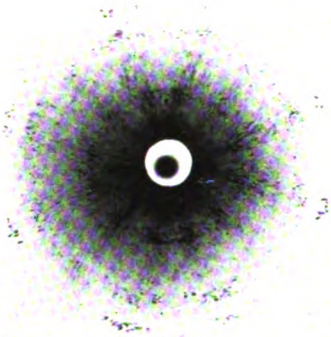


Abb. 32. Kalt gewalzt 0,17 mm.
(Probe 3 F.)

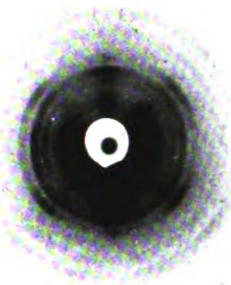


Abb. 33. Kalt gewalzt 0,17 mm; gegl. 400°, 4½ St.
(Probe 3 G.)

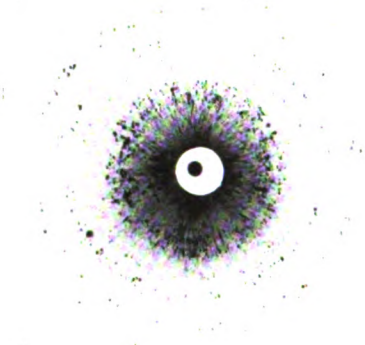


Abb. 34. Gußknüppel 6 mm warm gepreßt.
(Probe 4 A.)

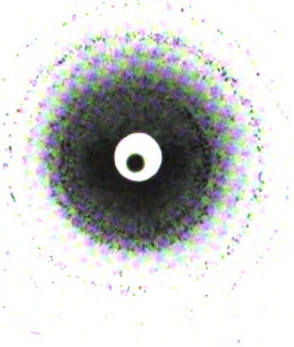


Abb. 35. Kalt gewalzt 2 mm; gegl. 500°, 3 St.
(Probe 4 C.)

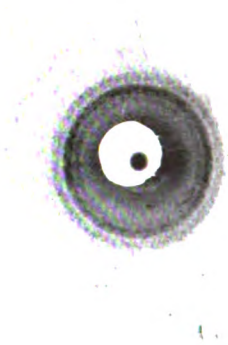


Abb. 36. Kalt gewalzt 0,5 mm; gegl. 500°, 4
(Probe 4 E.)

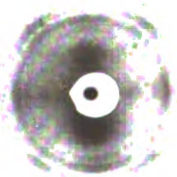


Abb. 37. Kalt gewalzt 0,17 mm.
(Probe 4 F.)

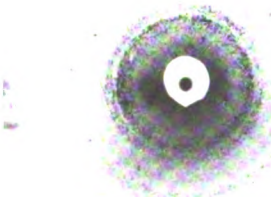


Abb. 38. Kalt gewalzt 0,17 mm; gegl. 400°, 4½ St.
(Probe 4 G.)

Abb. 39. Röntgenaufnahme eines Kupf
blechs mit gleichorientierten Kristall
Würfelkante ⟷ Walzrichtung,
Würfelfläche ⟷ Walzebene.

Abb. 29 bis 38. Röntgenaufnahmen von Kupferbändern in verschiedenen Walzstadien.
(Aufgenommen mit Molybdän-$K\alpha$-Strahlung.)

Digitized by Google

weiter gezeigt, daß nur nach sorgfältigem Walzen in einer Richtung (und starker Höhenabnahme) beim Glühen (bei jeder Temperatur und Glühdauer) ein sehr geordnetes Rekristallisationsgefüge entsteht. Hierbei liegt eine Würfelkante des Kristallgitters aller Körner nahezu in der Walzrichtung, eine Würfelfläche in der Walzebene[1]). Das Röntgenbild (Abb. 39) zeigt dann die kennzeichnende Aufteilung der Interferenzkreise in wenige Flecken, und im Ätzbild (Abb. 40) liegen die quadratischen Ätzfiguren ungeachtet der Korngrenzen in allen Körnern gleich. Durch

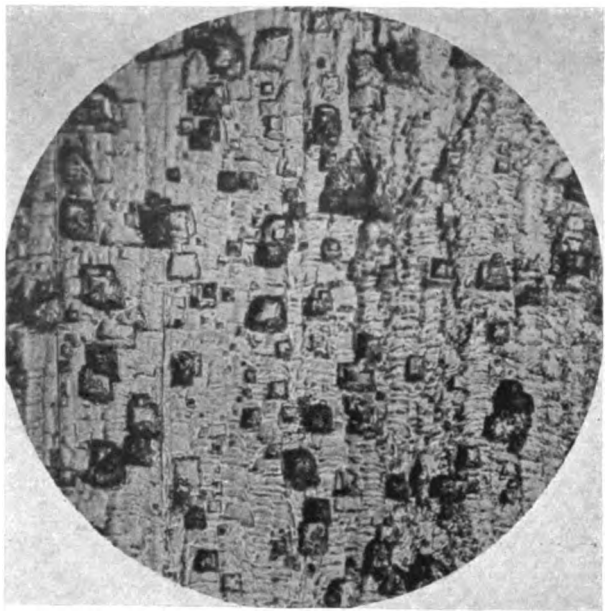


Abb. 40. Ätzbild eines Kupferblechs nach gleichorientierten Kristallen. 10% Ammoniumpersulfat. (Vergr. 340×.)

Wechsel der Walzrichtung sowie auch durch Zwischenglühungen, Verunreinigungen und andere Störungen des regelmäßigen Walzvorganges kann jedoch die Ausbildung eines geordneten Gefüges ganz oder teilweise unterdrückt werden[2]).

---

[1]) W. Köster, Z. Met. Bd. 18 (1926), 112—116; G. Tammann u. H. H. Meyer, Z. Met. Bd. 18, S. 176—181. 1926; G. Sachs: Z. V. D. I. Bd. 70, S. 1634—1640. 1926; R. Glocker: Vortrag Hauptvers. D. Ges. f. Metallkunde, Stuttgart 1926.

[2]) Der Unterschied zwischen den technischen Walzbändern ist vielleicht ebenfalls auf ihren unterschiedlichen Phosphorgehalt zurückzuführen. Die Analyse ergab für einen Elektrolytbarren (Tabelle 1) 99,91% Cu; 0,02% Fe; 0,07% O (als Rest), für einen Gußknüppel (4) 99,90% Cu; 0,008% P; 0,02 Fe; 0,07% O (als Rest).

Digitized by Google

Das Verhalten von Industriekupfer bei der Beanspruchung; erläutert bei Kaltbehandlung.

Bedeutung der Kristalltextur und der dadurch bedingten Verteilung von Kupferoxydul und Gasporen[1]).

Von **E. Seidl** und **E. Schiebold**[2]).

(Unter Mitwirkung von **Charlotte Zierold**, Berlin.)

A. Einführung.

Aufgabe, Untersuchungsverfahren.

Über das Verhalten von Industriekupfer bei der „plastischen" Verformung liegen wohl umfangreiche Beobachtungen in der Praxis vor (Warmwalzen und Ziehen), doch ist darüber bislang wenig veröffentlicht worden[3]), [4]), [5]).

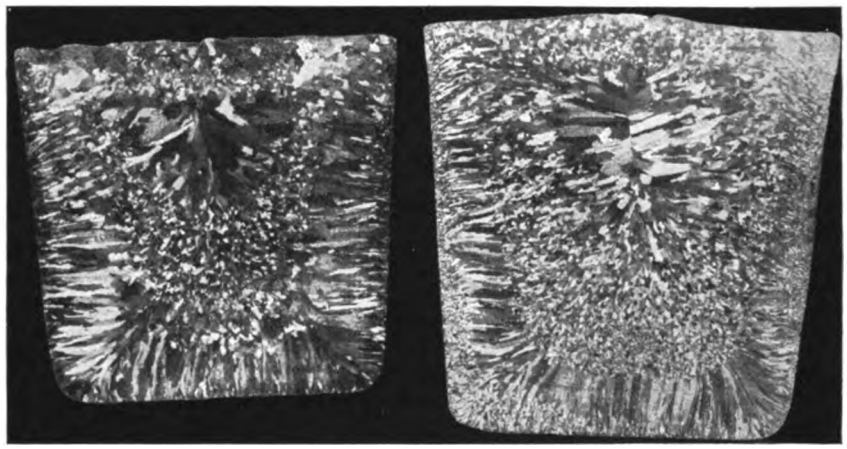


Abb. 1a. Amerik. Wire bar. Abb. 1b. Deutsches Raffinadekupfer.
Querschnitte besonders inhomogener Gußblöcke.

Die Erfahrungen besagen im allgemeinen, daß die Verarbeitbarkeit in hohem Maße von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials [Kristall-Textur[6]), Gehalt an Kupferoxydul und Gasporen] und von dem Verarbeitungsverfahren abhängt. Kupfer soll vornehmlich im Anfangsstadium der Bearbeitung zum Bruch neigen[7]).

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Eigenschaften des Gußmaterials, die sich aus der Beziehung der Anordnung des Kupferoxyduls und der Gasporen zur Kristalltextur ergeben

---

[1]) Original: Z. Metallkunde. Bd. 18, S. 241, 315, 345. 1926.

[2]) Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung bei Ausführung der Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

[3]) W. Wunder: Über das Einreißen von amerik. Kupfer-Gußbarren beim Walzen. Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Breslau 1925.

[4]) J. Czochralski: Z. Metallkunde Bd. 18, S. 1. 1926.

[5]) Journ. Inst. of Metals Bd. 28, S. 3—7. 1926, Bericht Z. Metallkunde Bd. 18, S. 128. 1926.

[6]) Unter Kristalltextur verstehen wir die Anordnung der Kristalle zueinander (Kristallgefüge) und den mikroskopischen Aufbau, unter Kristallstruktur den (röntgenographisch zu erfassenden) Feinbau der Kristalle.

[7]) Nach mündlichen Mitteilungen von Hrn. W. Wunder, Berlin, gehen bei der Warmverarbeitung von Kupferbarren zu Draht in Spießkantkalibern Barren mit inhomogener Gußtextur häufig zu Bruche, besonders solche, die schon im Gußzustand, wenn auch nur mikroskopisch feine Anrisse aufweisen.

Digitized by Google

(Inhomogenitätsverhältnisse) und ferner dessen Verhalten bei Beanspruchung, und zwar im kalten Zustand, zu untersuchen[1]).

Es wurde davon abgesehen, das Versuchsmaterial zu erwärmen (Temperatur in der Praxis etwa 750° C), weil durch die dabei eintretende Rekristallisation schon zu Beginn der Behandlung das Gußgefüge zerstört wird und ihre Einwirkung auf das Verhalten sich nicht unmittelbar aufdecken läßt.

Ein Rückschluß von den Ursachen des Verhaltens bei der Kaltbehandlung auf die bei der Bearbeitung im Betriebe hervortretenden Erscheinungen ist hinsichtlich der hier aufzuklärenden Momente wohl ohne weiteres möglich.

Mitte Rand

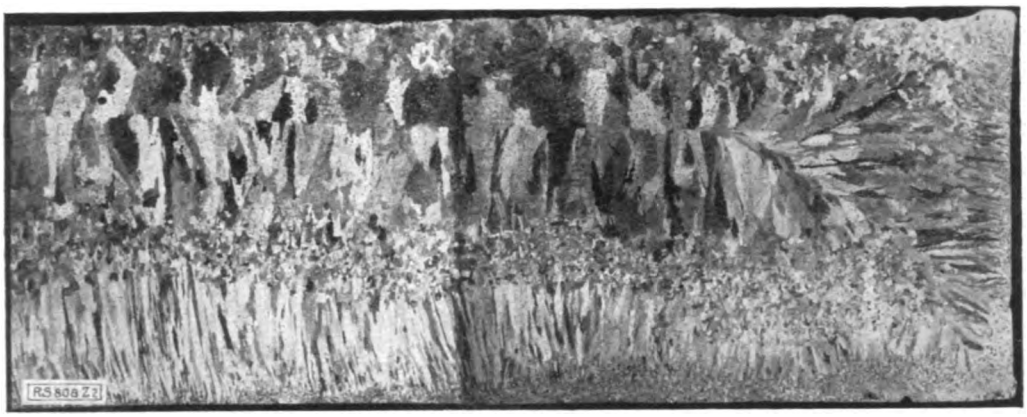


Abb. 2. Querschnitt einer besonders inhomogenen (halben) Gußplatte für Platinen- und Blechverarbeitung.

Schema der Entnahmestellen der Scheiben aus den Gußbarren und Gußplatten (Abb. 3a u. b) und Verteilungsplan der aus den Gußbarren herausgeschnittenen Walzproben (Abb. 4).

Abb. 3a.

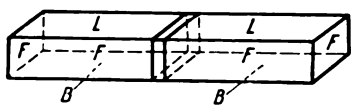
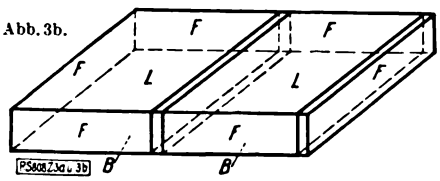


Abb. 3b.



L = luftgekühlte Seite (Gußhaut),
F = Formseite,
B = Formboden.

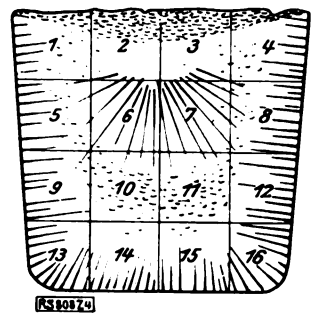


Abb. 4.

1 bis 4 luftgekühlte Seite, enthaltend die Gußhautzone.
5, 8, 9, 12 Formseiten, Keim- und Stengelkr.-Z.
14, 15 Formboden, Keim- und Stengelkr.-Z.
13, 16 Ecken der Formwand, Keim- u. Stengelkr.-Stoßzone.
6, 7 Stengelkr.-Stoßzone der luftgekühlten Seite.
10, 11 Haufwerk-Kr.-Z.

Materialbeschaffenheit, Herstellung der Proben.

Unter dem von der Rheinisch-Westfälische Kupferwerke A.-G., Olpe i. Westf.[2]), zu Versuchzwecken freundlicherweise zur Verfügung gestellten Material wurden solche Drahtbarren (amerik. wire-bar = „Barren a", Barren deutschen Ursprungs = „Barren b") und Platten (für Blechherstellung = „Platten") ausgesucht, die eine besonders inhomogene Gußtextur zeigten (Abb. 1a, 1b und Abb. 2).

[1]) Wir danken Herrn Dr.-Ing. G. Sachs, Wissenschaftlichem Mitarbeiter am KWI für Metallforschung für mancherlei wertvolle Ratschläge, insbesondere bei Einleitung der Arbeit.

[2]) Herrn Dir. G. Seidel danken wir ganz besonders für die entgegenkommende Mitteilung seiner technischen Erfahrungen.

Digitized by Google

Diese wurden nach dem üblichen Gießverfahren (Barren rotglühend in Wasser abgeschreckt, Platten langsam in Formen abgekühlt) hergestellt.

Aus der Barrenmitte wurden Scheiben parallel zur Stirnfläche (Abb. 3a), aus den Platten eine Scheibe aus der Randzone und eine zweite Scheibe parallel zu dieser aus der Mitte herausgeschnitten (Abb. 3b). Die Proben wurden abgehobelt, geschliffen und poliert.

Als Walzproben dienten Würfel, die aus verschiedenartigen Zonen des Querschnitts herausgeschnitten (Abb. 4), abgehobelt und geätzt worden waren.

Ätzverfahren.

Makroätzung.

Längere Behandlung in 30proz. wäßriger Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) und längeres Nachätzen in 5proz. Salzsäure (nach R. Karnop und Ch. Zierold), um eine größere Brisanz zu erhalten.

Bei roh vorgearbeiteten Proben (Hobelstrich maschinell mittels Spitzhobel): vor dieser Behandlung Abätzen in konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4).

Sorgfältiges Trocknen in Alkohol und Äther, sodann Schutzüberzug von Dammarharz, der durch Benzol oder Alkohol ablösbar ist.

Mikroätzung.

Vorätzen mit 10proz. wäßriger Lösung von Ammoniumpersulfat; leichtes Polieren des Schliffes und Nachätzen mit ammoniakalischem Kupferammonchlorid. Dies ergibt kombinierte Korngrenzen- und Flächenätzung.

B. Beschaffenheit des Gußmaterials.

I. Inhomogenität der Gestaltsverhältnisse.

1. Faktoren der Kristallisation.

Die Querschnitte zweier Barren (Abb. 1a und b) und der Hälfte einer Platte (Abb. 2) zeigen eine bedeutende Inhomogenität des kristallographischen Gefüges.

Dies erscheint zunächst überraschend bei einem Material, das aus einheitlicher Schmelze erstarrt ist. Beim Gießen in der Praxis wirken jedoch die mannigfachsten Umstände, von denen erfahrungsgemäß die Ausbildung der Kristallindividuen abhängt, in einer nur beschränkt beeinflußbaren Weise zusammen.

Die Hauptfaktoren der Kristallisation sind bekanntlich die Keimwirkung und Kristallisationsgeschwindigkeit. Diese sind bedingt durch:

die Art der chemischen Zusammensetzung der Schmelze, insbesondere der Anwesenheit von Lösungsgenossen,
die Konzentration der Schmelze bzw. Lösung,
die Druckverhältnisse,
die Verteilung der Temperatur im Innern der erstarrenden Masse und die Erstarrungszeit,
die Gestalt, die Wandstärke und das Material der Gußform,
die Art des Gießens,
die absolute Größe des Temperaturunterschiedes.

2. Zustand nach der Kristallisation.

Wie bei dem von uns eingehend untersuchten Gußaluminium[1]), so zeigt sich auch in der Textur des Gußkupfers ein sehr starker Einfluß der Abkühlungsbedingungen.

Die Abweichungen in der Beschaffenheit der Gußtextur, die beim Vergleich der Abbildungen des Aluminiums in der betreffenden Abhandlung[2]) und des Kupfers deutlich hervortreten, sind dadurch bedingt, daß bei dem in aufrecht stehenden Formen gegossenen Aluminium die luftgekühlte Seite im Verhältnis zum Volumen schmal, bei dem in offenen Pfannen erstarrenden Kupfer hingegen eine breite Fläche ist (vgl. Abb. 3a und b).

[1]) E. Seidl und E. Schiebold: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 283—288, 320—328, 365—368. 1925.
[2]) E. Seidl und E. Schiebold: a. a. O. Tafel 1.

Digitized by Google

a) Durch Kühlwirkung der drei Formwände ist in deren Bereich folgende Kristalltextur entstanden:

Am äußeren Rand eine Kristallkeimschicht.

Sie ist an den Ecken der Form mehrere Millimeter breit, nach der Mitte zu wird sie schmaler.

Aus der Keimschicht hervorgewachsen die Stengelkristalle.

Diese haben sich so entwickelt, daß die Längsachse parallel zur Richtung [100] (Würfelkante) mit einer Streuung von rd. 8—10° liegt[1]); sie sind da am längsten ausgebildet, wo die Keimschicht am schmalsten ist.

Im Kern entstand ein Haufwerk von Kristallen.

b) Durch Kühlwirkung der Luft ist im obern zuletzt ausgegossenen Bereich folgende Kristalltextur entstanden:

Zu äußerst ebenfalls ein feines Haufwerk (Gußhautzone).

Von diesem aus weisen Stengelkristalle nach unten. Sie treffen mit den von unten bzw. von der Seite her unter der Keimwirkung des Kernzone-Haufwerks entgegengewachsenen Stengel-

Schema des Verlaufs der Kristallisation.

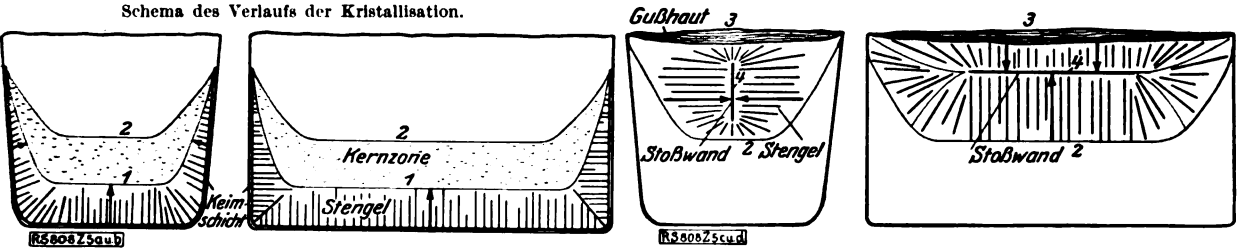


Abb. 5a. Abb. 5b. Abb. 5c. Abb. 5d.

Erster Abschnitt: während des Gießens. Zweiter Abschnitt: nach vollständiger Füllung der Form.

kristallen längs einer scharfen Grenzfläche oder rosettenartig zusammen (Abb. 1a und b, 5c und d).

Bei den Platten bildet diese Grenzzone eine im Abstand von etwa 20 mm parallel zur Gußhaut verlaufende Fläche, die gegen die Formwände hin nach unten umbiegt (Abb. 2 und 5d).

Auch in den Eckzwickeln der Formwände, besonders am Boden, sind ähnliche Stoßflächen zu erkennen (Abb. 5a und 5b).

3. Verlauf der Kristallisation.

Den Verlauf der Kristallisation, der sich in der gesetzmäßigen Ausbildung der Gußtextur ausdrückt, stellen wir uns bei diesem Industriekupfer folgendermaßen vor:

Die Kristallisation geht in zwei zeitlich eng aufeinanderfolgenden Abschnitten vor sich:

a) Erstarrung während des Gießens,

b) Erstarrung nach vollständiger Füllung der Gußform mit Schmelze.

a) Erster Abschnitt der Kristallisation: während des Gießens.

Im ersten Abschnitt ist die Kühlwirkung der Formwände so stark, daß trotz des Nachgießens sich bereits Kristalle (Keimschicht und Stengelkristalle) am Formboden bilden. Nach kurzer Zeit hat die erstarrte Schicht eine bestimmte Grenzfläche (Kurve 1 in Abb. 5a und b) erreicht, wo die Wärmeableitung durch diese Schicht hindurch der Wärmezuführung durch die ständig nachfließende Schmelze das Gleichgewicht hält. Infolgedessen geht die Erstarrung längs dieser

[1]) Vgl. auch J. Czochralski (E. Schmid): Z. Metallkunde Bd. 18, S. 5. 1926.

Digitized by Google

Grenze nur noch langsam vor sich. Außerdem wird durch Wirbelbewegungen[1]) in der Schmelze, die durch das Gießen entstehen, die Kristallisation gestört und durch vermehrte Keimbildung eine Ausbildung von Kristallstengeln verhindert. Die auf diese Weise entstandene zweite Zone (Kernzone) wird bei fortschreitender Abkühlung eine Begrenzung etwa gemäß Kurve 2, Abb. 5a und b haben.

b) Zweiter Abschnitt der Kristallisation: nach vollständiger Füllung der Form.

Inzwischen ist die Form mit Schmelze angefüllt; bevor sie abgeschreckt wird, geht die Kristallisation, wenn auch sehr kurze Zeit, ungestört vor sich. Zunächst bildet sich an der luftgekühlten Seite die Kruste 3 (Abb. 5c und d); und nunmehr beherrschen zwei Tendenzen die Kristallisation: a) die Wärmeableitung nach oben, b) die Wärmeableitung nach den Seitenwänden der Form. Überwiegt letztere, wie bei den Gußbarren, so wachsen, da jetzt die Schmelze in Ruhe ist, Stengelkristalle längs einer krummen Begrenzungsfläche (Kurve 2 in Abb. 5c und d) auf und treffen, wenn die Abkühlung der Gußwände gleichmäßig ist, längs der Mittelstoßfläche (4) zusammen.

Währenddessen sind auch von oben, an der luftgekühlten Seite, Kristalle nach unten gewachsen. Diese bleiben jedoch zufolge der hohen Viskosität der kupferoxydulreichen Gußhaut nur klein. Hingegen wird offenbar durch den höheren Gasgehalt im obern, unmittelbar an die Gußhaut grenzenden Schmelzteil die Viskosität der Schmelze herabgesetzt, so daß die obern Stengelkristalle besonders groß werden können[2]). Auch die Lunkerbildung spielt hierbei mit eine Rolle (Abschnitt III, 3).

Überwiegt, wie bei der Gußplatte, die Wärmeableitung nach oben, so wachsen die Stengelkristalle längs einer annähernd ebenen Fläche auf die Kernzone auf; erst am Rande macht sich die größere Abkühlung durch die Formwände in einer Abbiegung der Verwachsungsfläche geltend.

Die verschiedenen Verhältnisse bei der Platte und den Barren sind zum Teil rein geometrisch durch die Lage der abkühlenden Formwände bedingt, zum Teil hängen sie von der Gießgeschwindigkeit ab.

Ausbildung der Stengelkristalle.

Bei den Barren ist die luftgekühlte Fläche (vgl. Abb. 1a und b) relativ klein im Verhältnis zur Metallmasse. Daher überwiegt nach Füllung der Gußform in den Barren die Wärmeableitung nach den Formwänden hin, noch unterstützt durch das Abschrecken. Infolgedessen vermögen die auf der Kernzone aufwachsenden Stengelkristalle eine bedeutende Größe zu erreichen, ehe sie mit den von oben hereinwachsenden Kristallen zusammenstoßen.

Bei den Platten halten sich unter Wirkung der größeren Luftkühlfläche die Abkühlung von dieser Seite und vom Formboden her nahezu die Wage, so daß von beiden Seiten her die Stengelkristalle annähernd gleichzeitig einander entgegenwachsen.

Ist die Geschwindigkeit beim Eingießen sehr groß, so müssen starke Wirbelbewegungen entstehen; auch wirkt die Zufuhr heißer Schmelze der Kühlwirkung entgegen; eine Ausbildung großer Stengelkristalle wird also verhindert.

Bei geringerer Gießgeschwindigkeit dagegen können die Stengelkristalle sich frei entwickeln und manchmal bis zur Mitte fortwachsen.

Lage der Stoßfläche.

Je nach der Krümmung des Aufwachsbodens der aus der Kernzone sich entwickelnden Stengelkristalle hat die Stoßfläche eine vertikale, diagonale oder horizontale Lage.

[1]) R. Genders: Vortrag Inst. of Metals, März-Versammlung 1926, Bericht Z. Metallkunde. Bd. 18, S. 126. 1926.

[2]) Bekanntlich setzt die Erhöhung der Viskosität einer Lösung (z. B. Leimzusatz) die Kristallisationsgeschwindigkeit herab, während Erniedrigung der Viskosität (z. B. durch Gase) sie vergrößert. (Fluide Phase nach P. Niggli: „Mineralisatoren".)

Digitized by Google

Die Stoßseite ist angenähert eben, wenn die Abkühlung gleichmäßig erfolgt; sie biegt nach einer Seite um, wenn örtlich stärkere Kühlwirkung eintritt.

Mit dieser Deutung steht die Erscheinung im Einklang, daß die Stoßfläche bei den Platten ziemlich nahe an der luftgekühlten Fläche liegt und ferner, daß Barren und Platten, bei denen die Mutterlauge nach dem Erstarren abgegossen wurde, Hohlräume von der in den Abb. 5a und b angegebenen Form zeigen.

II. Inhomogenität der chemischen Beschaffenheit

(Mischkristalle, Kupferoxydul, Eutektikum).

1. Zusammensetzung des Industriekupfers.

Industriekupfer enthält an verunreinigenden Beimengungen Sauerstoff als Kupferoxydul (Cu_2O); dies teils im Eutektikum (mechanisches Gemenge von Cu_2O mit Cu-Mischkristallen), teils für sich ausgeschieden. Andre (verunreinigende) Bestandteile sind in Form fester Lösung (Mischkristalle; Bestandteile s. Zahlentafel 1), zum Teil primär, zum Teil im Gemenge des Eutektikums enthalten.

Zahlentafel 1. Chemische Zusammensetzung von Industriekupfer, das von der Rheinisch-Westfälische Kupferwerke A.-G., Olpe, verarbeitet wird.

Bestandteile	Deutsches Raffinade-K. %	Deutsches Leitungs-K. %	Amerik. K. %
O	0,05	0,045	0,040
As	0,09	0,025	0,015
Fe	0,01	0,005	0,005
Ni	0,04	0,015	—
Co	0,02	—	—
Pb	0,03	0,005	—
Sn	—	0,005	—
Cu (Rest) . .	99,76	99,90	99,94
Gesamtmenge	100,00	100,00	100,00

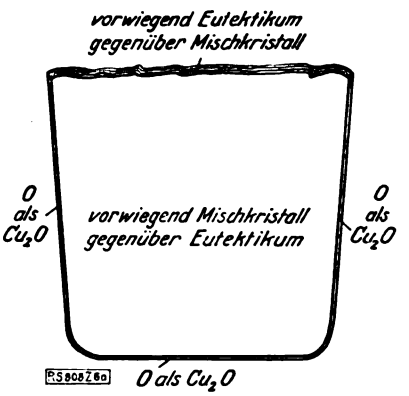


Abb. 6.
Verteilung von Mischkristallen, Eutektikum und Kupferoxydul im Gesamtblock.

Industriekupfer enthält außerdem Gaseinschlüsse als Poren.

Es sind dies in erster Linie H[1]) und SO_2[2]), in ganz geringer Menge auch CO[3]) und Kohlenwasserstoffe[4]), die beim Raffinieren im wesentlichen aus der Luft und gegebenenfalls aus dem Generatorgas aufgenommen werden.

2. Unterschiedliche Verteilung der Bestandteile im Gesamtquerschnitt.

Die generelle Anordnung von Mischkristallen, Kupferoxydul und Eutektikum in den Barren und Platten kennzeichnet das Schema Abb. 6, die Anordnung der Gasblasen siehe Abschnitt III/2.

Im Gesamtquerschnitt — mit Ausnahme des obersten Teils der Gußhautzone — wiegen Mischkristalle bei weitem vor.

(Der Gehalt an Kupferoxydul beträgt, nach dem Flächenanteil des Eutektikums planimetrisch berechnet, im Barren a etwa 0,4—0,5%, in Barren b noch weniger.)

---

[1]) Martens-Heyn: Materialienkunde Bd. 2, S. 420.
[2]) Irmann: Metall u. Erz Bd. 22, S. 615—617. 1925.
[3]) W. Stahl: Metall u. Erz Bd. 23, S. 17—18. 1926.
[4]) Hampe: Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuß. Staat Bd. 21, S. 275. 1873.

Digitized by Google

Lage der Mikroaufnahmen Abb. 7—17[3]) in den Barren.

Abb.	mm	Abstand von	Barren	%-Gehalt an Eut. und Cu_2O planimetrisch berechnet
7	0,5	Formseite	a	0,4
8	2,0	,,	a	0,4
9	5,0	Gußhautoberfläche	a	0,5
10	2,0	,,	a	1,2
11	1,0	,,	a	2,8
12	0,0	,,	a	3,08
13	0,0	,,	b	3,2
14	0,01	,,	a	3,08
15	0,0	,,	a	3,08
16	5,0	,,	a	0,5
17	5,0	,,	a	0,5

Die überwiegende Menge des Kupferoxyduls befindet sich auch im vorliegenden Falle in der Gußhautzone[1]).

Etwa 3,2 und 3,08% Cu_2O entsprechend 0,32 und 0,308% O in der Gußhautzone, gegenüber einem Gesamtgehalt von etwa 0,4—0,5% Cu_2O[2]), entsprechend 0,04—0,05% O des Barrens a und einem noch geringeren des Barrens b[2]).

Von der unterschiedlichen Verteilung der einzelnen Bestandteile in den verschiedenen Kristallzonen erhält man aus den Gefügebildern Abb. 7—14 einen bezeichnenden Eindruck.

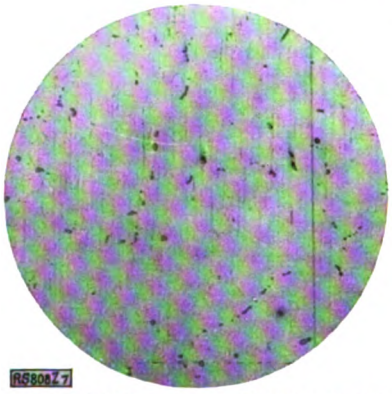


Abb. 7. Keimkr.-Zone. Mischkr.; an den Grenzen und anscheinend auch im Innern der Kristalle Cu_2O.

Abb. 8. Stengelkr.-Zone. Mischkr.; längs den Korngrenzen Eut. und etwas Cu_2O.

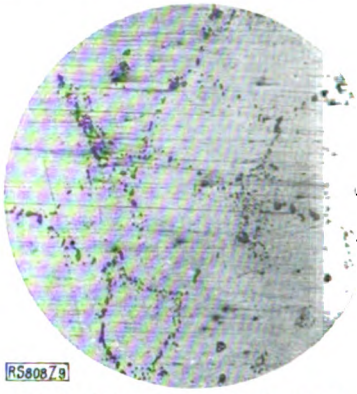
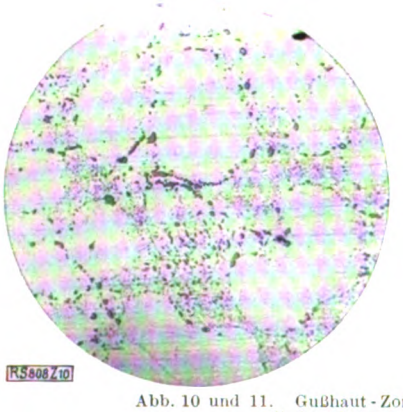


Abb. 9. Haufwerk-Zone; an der Grenze Gußhaut-Zone. Mischkr.; an den K grenzen Eut. und Cu_2O; in den Luc zwischen mehreren aneinandergrenzenden vorwiegend Eut.



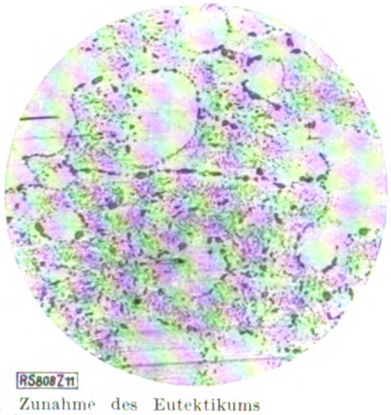


Abb. 10 und 11. Gußhaut-Zone. Zunahme des Eutektikums mit Annäherung an die Oberfläche

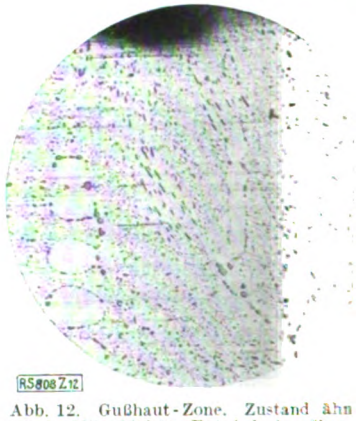


Abb. 12. Gußhaut-Zone. Zustand ähn wie im Mikrobild 13. Eut. jedoch grob folge weiter fortgeschrittener „Entmisch

[1]) Der „Sauerstoffgehalt", von dem in der Praxis die Rede ist, wird von uns nur in seiner im Kupfer unlöslichen chemischen Verbindung als Kupferoxydul betrachtet.

[2]) Nach W. Baucke: Int. Z. f. Metallogr. Bd. 4, S. 155—166. 1913 liegt der Kupferoxydulgehalt im technischen Kupfer zwischen 0,5—1%. Nach Angaben der Praxis ist bei gleichmäßiger Verteilung ein Gehalt bis zu 2% Cu_2O noch zulässig.

[3]) Ungeätzt. 107 × vergrößert (im Original 150 × vergrößert).

Digitized by Google

In der Keimzone treten nur Mischkristalle auf; an deren Grenzen und anscheinend auch im Innern Kupferoxydul (Abb. 7).

In der Zone der Stengelkristalle (Abb. 8) sieht man, wie längs der Korngrenzen der Mischkristalle Eutektikum und Kupferoxydul liegt.

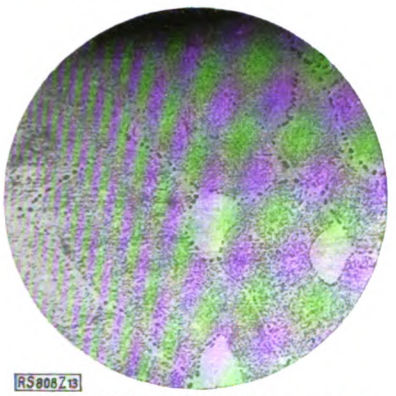


Abb. 13. Gußhaut-Zone. Einzelne Mischkristalle im (sehr feinen) Eut., Gliederung des Eutektikum durch Entmischungsstreifen (Mischkristall-Substanz mit Ketten von Cu_2O).

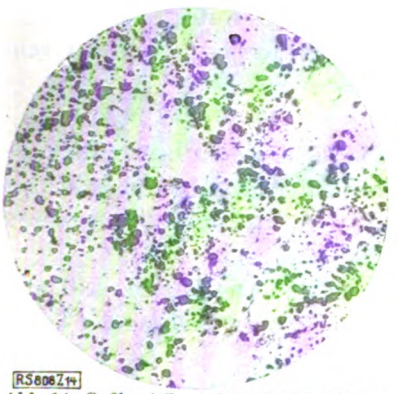


Abb. 14. Gußhaut-Zone. Material wie Abb. 12 geglüht (N-Strom 24 st 750° C). Völlige „Entmischung" des Eut., nur Mischkr. und Cu_2O, jedoch unter Verwischung kristallogr. Abgrenzung.

Abb. 15. Gliederung des Eut. — erkennbar durch unterschiedliche Reflexion der durch Ausscheidungen von Cu_2O gegliederten Teilbereiche. Einige Mischkr. an den Grenzen und inmitten der Eut.-Kristalle.

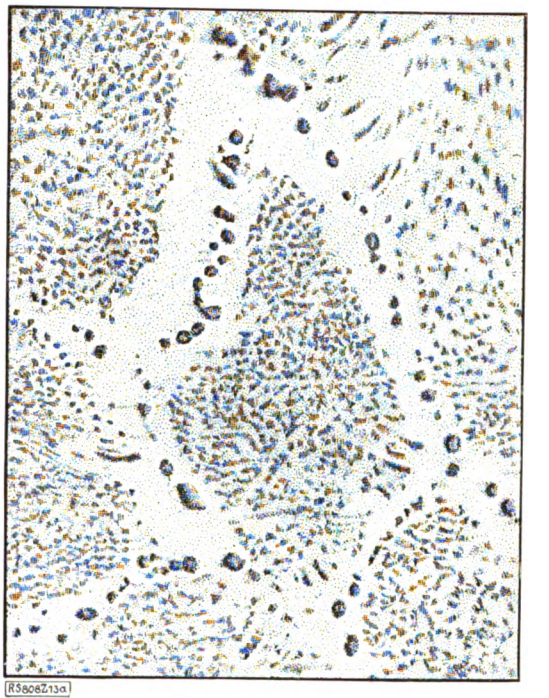


Abb. 13a. Ausschnitt aus Abb. 13 Eut.-Kristall mit Entmischungshof (Mischkrist., nebst Cu_2O).

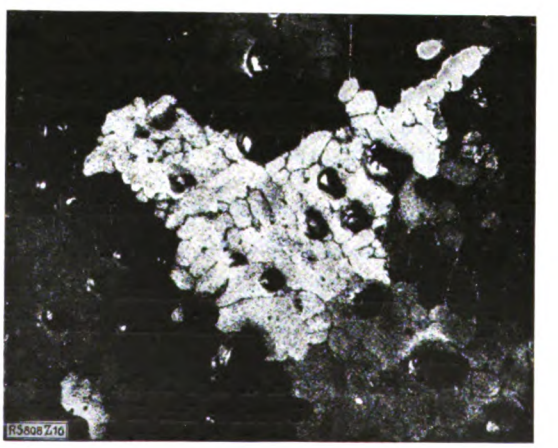


Abb. 16. Unterteilung der Mischkristalle in Unterindividuen. Die Zwischensubstanz an den Grenzen der Unterindividuen besteht zum größten Teil aus Eut.
Geätzt mit HNO_3 und HCl. 16× vergr. (20×).

Digitized by Google

In der Haufwerkzone (Abb. 9), Schliffbild an der Grenze gegen die Gußhaut, sieht man Mischkristalle, an den Korngrenzen Kupferoxydul, in der Mitte zwischen mehreren aneinandergrenzenden Kristallen Eutektikum.

In der Gußhautzone nimmt innerhalb der obersten 5 mm der Gehalt an Eutektikum ziemlich rasch zu, bis auf fast ausschließlich eutektische Zusammensetzung[1]) in der obersten Randschicht.

Die Einzelheiten gehen aus den Abbildungen 10—13 bzw. 13a hervor.

Nach längerem Glühen (750° C, 24 St.) erkennt man, daß das Kupferoxydul — wahrscheinlich infolge Oberflächenspannung — sich zusammengeballt[2]) hat (Abb. 14).

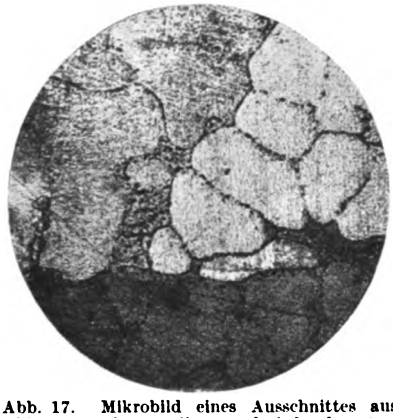


Abb. 17. Mikrobild eines Ausschnittes aus Abb. 16 an einer Stelle, wo drei durch unterschiedliche Reflexion gekennzeichnete Mischkr. aneinanderstoßen. Unterteilung in Unterindividuen durch Eut. bzw. Cu_2O. In den Lücken zwischen den großen Kr. Eut., das in den verschiedenen Kr. unterschiedlich reflektiert.

Abb. 15 und 17 geätzt mit Ammonpersulfat und ammoniak. Kupferammonchlorid. 66 × vergr. (100 × vergr.).

3. Gliederung des Eutektikums.

Aus den Mikrobildern (z. B. Abb. 12, 13 und 13a) gewinnt man den Eindruck, daß Ketten von Kupferoxydul das Eutektikum gliedern.

Auf Grund der Beobachtung, daß die so umrahmten Bereiche nach dem Ätzen unterschiedlich reflektieren (Abb. 15), ergibt sich, daß diese Gliederung kristallographischen Charakter hat und wahrscheinlich eine kristallographische Verwachsung[3]) darstellt. Doch würde dies erst aus eingehenderen Untersuchungen klar werden. Der das gesetzmäßige Wachstum des Eutektikums bestimmende Bestandteil dürfte das Kupfer[4]) gewesen sein.

4. Mischkristall-Unterindividuen.

Die unterschiedliche Löslichkeit der Bestandteile gestattet es, durch Ätzbehandlung die Unterschiedlichkeit des chemischen Aufbaus der Mischkristalle herauszuarbeiten.

Schon makroskopisch (Abb. 16) sieht man, daß die Mischkristalle in eine Anzahl von Unterindividuen unterteilt sind[5]). Etwa vorhandenes Kupferoxydul tritt an den Grenzen der Unterindividuen auf.

Die Mikroaufnahme einer solchen Stelle aus dem Haufwerk der Gußhautzone (Abb. 17) zeigt, daß die Zwischensubstanz in diesem Falle Eutektikum bzw. Kupferoxydul ist.

Wir fassen die so abgeteilten Kristallteile für den Fall als „Unterindividuen" auf, daß sie mit ihren Nachbarteilen innerhalb eines großen Kristalls einheitlich reflektieren.

Bei manchen dieser Teilbereiche ist es Sache der Auffassung, ob man sie auf Grund einer etwas anders erscheinenden Reflexion als besondere Kristalle oder als Unterindividuen eines Kristalls ansieht. Martens-Heyn: Materialienkunde Bd. 2, S. 204.)

III. Physikalisch-mechanische Inhomogenität der kristallographisch unterschiedlichen Zonen.

1. Gußspannungen.

Gußspannungen wurden durch Röntgenuntersuchungen an etwa 0,5 mm dicken Dünnschliffproben aus den verschiedenen Blockzonen nachgewiesen.

---

[1]) E. Heyn: Mitt. a. d. Kgl. Techn. Versuchs-Anst. zu Berlin Bd. 18, S. 315—329. 1900.

[2]) Vgl. auch W. Baucke: Int. Z. f. Metallogr. Bd. 4, S. 155—166. 1913.

[3]) P. Rosbaud und E. Schmid: Z. f. Phys. Bd. 32, S. 197—225. 1925.

[4]) P. Goerens: Einführung in die Metallographie, 5. Aufl., äußert eine ähnliche Auffassung (S. 74)

[5]) E. Seidl und E. Schiebold: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 28. 1925, Sonderdruck S. 4.

Digitized by Google

Als Röntgenröhre diente eine Lilienfeld-Röhre mit Molybdänantikathode (etwa 70 KV eff. 1 St. bei 8 MA), die ein Kombinationsdiagramm einer Laue- und einer monochromatischen Aufnahme ergibt.

Die Untersuchungsergebnisse sind aus der Zahlentafel 2 und den Abb. 18—29 ersichtlich.

Die Röntgenbilder des gegossenen und geglühten Materials zeigen durchweg beträchtliche Verkrümmungen des Raumgitters an, die sich als Asterismus (strahlenförmige Verzerrung) und unregelmäßige Aufteilung der im unversehrten Gitter schwach elliptischen Interferenzpunkte kennzeichnen.

Unter der Voraussetzung, daß starken Verkrümmungen der Gitterbereiche entsprechende verborgen elastische Spannungen (in diesem Falle Gußspannungen) zugeordnet sind, ergibt auch die Röntgenuntersuchung ein unterschiedliches Verhalten der einzelnen kristallographischen Zonen.

Die Stengelkristalle (Abb. 21 und 22) der beiden Barren weisen besonders hohe Gußspannungen auf, während die Gußhaut (Abb. 24 und 25) in beiden Fällen viel weniger verspannt ist.

Die Proben der Keimschicht (Abb. 18 und 19) der Kristallhaufwerkzone (Abb. 27 und 28) und die Stengelkristalle der Luftkühlfläche (Abb. 26 und 29) deuten bei dem Barren b auf starke, bei dem Barren a dagegen nur auf schwache Verspannungen hin.

Da erfahrungsgemäß die Gußspannungen durch Glühbehandlung zum Teil beseitigt werden, wurden die Proben (24 St. bei 750° C im N-Strom) geglüht.

Zahlentafel 2. Verteilung der mittels Röntgenuntersuchung an Dünnschliffproben nachgewiesenen Gußspannungen[1]) (als Asterismus kenntlich) in den unterschiedlichen Zonen der Barren.

Lage der Probe im Barren. Kr.-Z. = Kristall-Zone	Asterismus			
	Barren a		Barren b	
	Gußzustand	24 st, 750° C geglüht	Gußzustand	24 St., 750° C geglüht
Gußhaut-Z.	mittel	kaum verändert	mittel	kaum verändert
Stengelkr.-Z. (Luftgekühlte Fläche)	schwach	—[2])	schwach	—
Kernkr.-Z.	„	kaum verändert	stark	kaum verändert
Stengelkr.-Z. (Formseite)	stark	kaum verändert	—	—
Stengelkr.-Z. (Formboden)	—	—	stark	kaum verändert, teilweise rekristallisiert
Keimkr.-Z.	schwach	kaum verändert	„	„

Die Proben des Barrens a sind nur wenig verändert (Abb. 24 und 25), während in den stärkst verspannten Zonen des Barrens b (Keim, Stengelkr.-Z. Abb. 20 und 23) teilweise eine Rekristallisation eingetreten ist. Dies erklärt sich wohl dadurch, daß die Gußspannungen im Barren b, vielleicht infolge starker Abschreckwirkung, im ganzen höher sind als im Barren a.

Auch die neu entstandenen Kriställchen sind demnach kristallographisch noch nicht völlig einwandfrei.

[1]) E. Seidl, E. Schiebold: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 28. 1925.

[2]) Nicht untersucht.

Digitized by Google

Röntgenbilder.

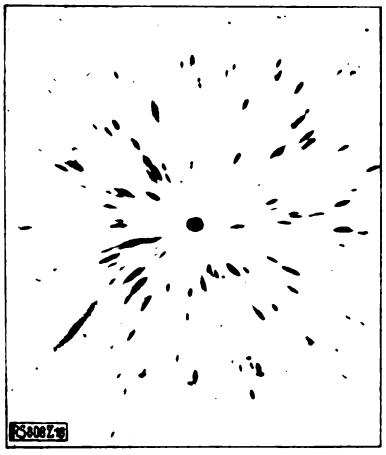


Abb. 18. a

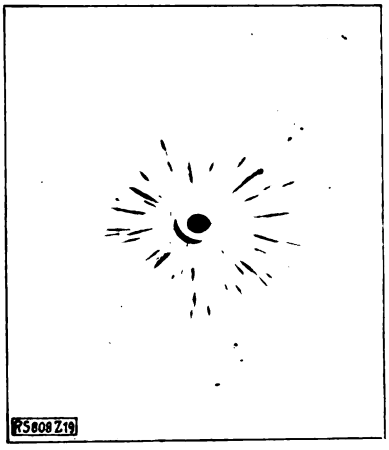


Abb. 19. b

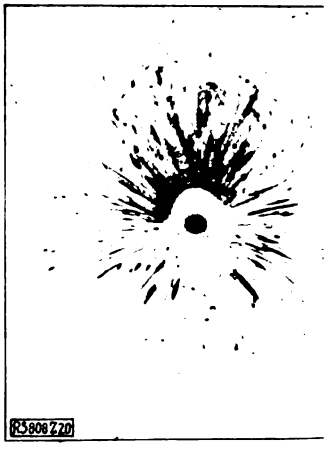


Abb. 20. b

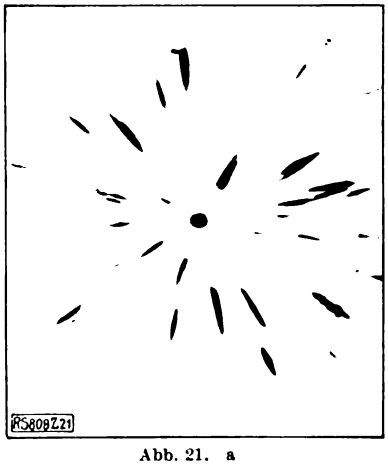


Abb. 21. a

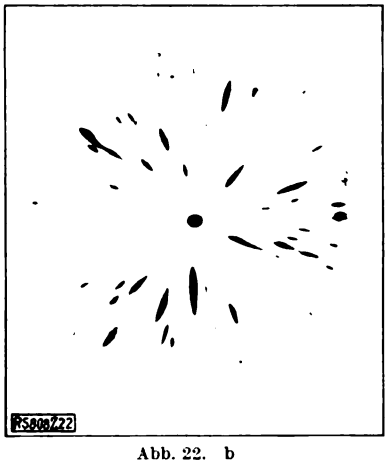


Abb. 22. b

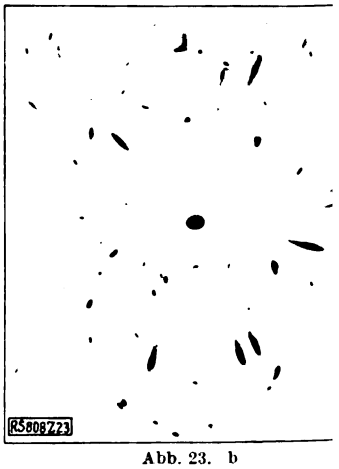


Abb. 23. b

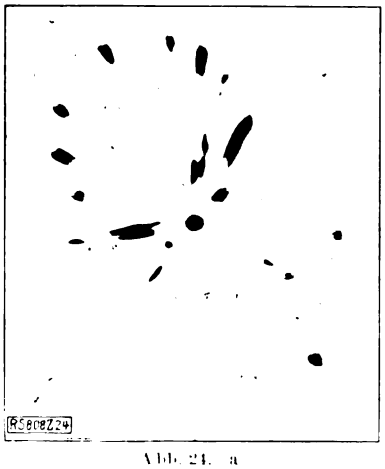


Abb. 24. a

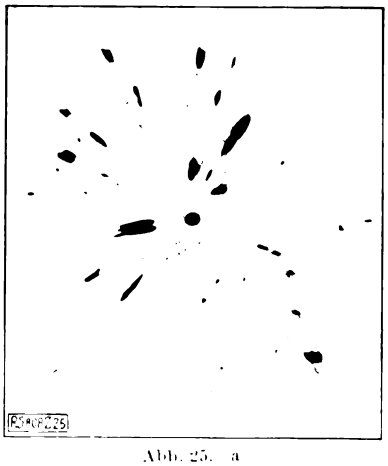


Abb. 25. a

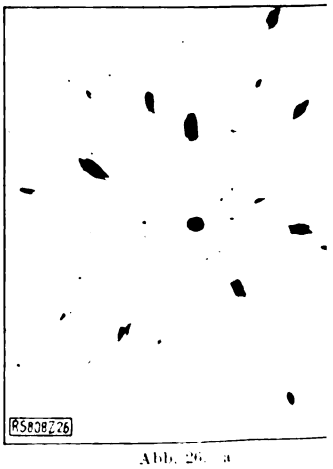


Abb. 26. a

Digitized by Google

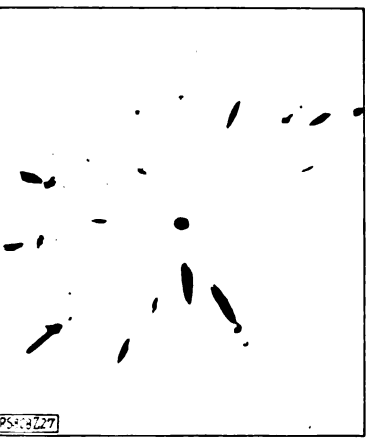


Abb. 27. b

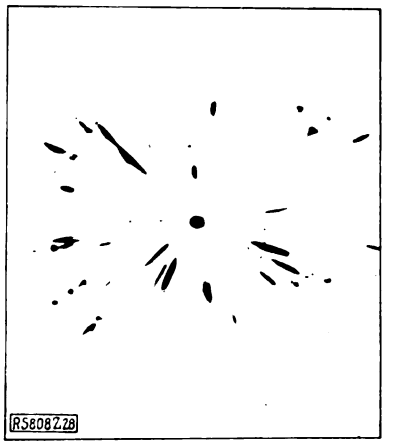


Abb. 28. b

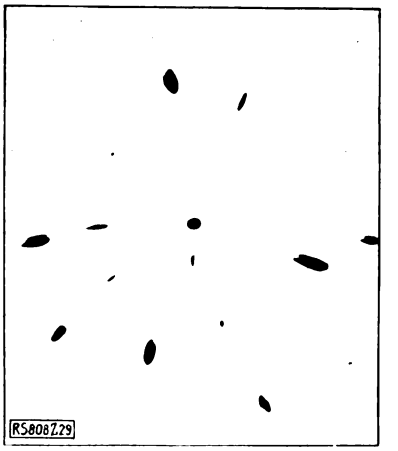


Abb. 29. b

Röntgenbilder.

Abb. 18—29. Röntgen-Kombinations-Aufnahmen von Proben der Barren a und b im Gußzustand und nach dem Glühen. (Gegl. 12 St. bei 750° C, im N-Strom), Molybdän-K-Strahlung. Durchleuchtung in Richtung der Barrenachse.

Interferenzflecke = Einstiche der reflektierten Röntgenstrahlen; die Einstichpunkte sehen bei unversehrten Kristallgittern schwach elliptisch aus.

Asterismus = strahlenförmige (streifenförmige) Verzerrung der Interferenzpunkte als Kennzeichen von Verkrümmungen der Gitterteilchen.

Keimkristall-Zone (zahlreiche Kristalle im Durchleuchtungsbereich).

Abb. 18. Probe aus Barren a. Schwacher Asterismus.

Abb. 19. Probe aus Barren b. Starker Asterismus. Debye-Scherrer-Kreise angedeutet.

Abb. 20. Probe aus Barren b. Probe Abb. 19 geglüht. Asterismus fast unverändert, zum Teil neu entstandene feine Kriställchen, ungefähr in Parallelverwachsung. Ausgeprägte Debye-Scherrer-Kreise.

Stengelkristall-Zone (wenig Kristalle im Durchleuchtungsbereich).

Abb. 21. Probe aus Barren a. Formseite. Starker Asterismus. Aufspaltung der monochromatischen Interferenzflecke.

Abb. 22. Probe aus Barren b. Formboden. Starker Asterismus.

Abb. 23. Probe aus Barren b. Probe Abb. 22 geglüht. Asterismus fast unverändert. Einzelne neu entstandene Kriställchen, die jedoch auch nicht völlig spannungsfrei sind. Ungefähr Parallelverwachsung.

Gußhaut-Zone (wenig Kristalle im Durchleuchtungsbereich).

Abb. 24. Probe aus Barren a. Mittelstarker Asterismus.

Abb. 25. Probe aus Barren a. Probe von Abb. 24 geglüht. Asterismus fast unverändert. Einzelne neue Kriställchen (feine Pünktchen).

Stengelkristall-Zone, luftgekühlte Seite (1—2 Kristalle im Durchleuchtungsbereich).

Abb. 26. Probe aus Barren a. Schwacher Asterismus.

Abb. 29. Probe aus Barren b. Schwacher Asterismus.

Kristallhaufwerk-Zone.

Abb. 27. Probe aus Barren b. Starker Asterismus. Interferenzflecke aufgespalten.

Abb. 28. Probe aus Barren b. Probe Abb. 27 geglüht. Asterismus schwächer als in Abb. 27. Mehr Kristalle im Durchleuchtungsbereich.

2. Gasporengehalt und Dichte (spez. Gewicht).

a) Porengehalt.

Das Kupfer gibt beim Erstarren einen Teil des im flüssigen Zustand begierig aufgenommenen Gasgehalts wieder ab. Die freiwerdenden Gase haben das Bestreben, durch das Material hindurch zu diffundieren und zu entweichen.

Der erstarrte Gußblock zeigt nun sozusagen das Bewegungsbild der Gasblasen im Augenblick des Erstarrens (Abb. 30 und 30a).

Die Betrachtung des Gesamtkörpers, der einzelnen kristallographisch unterscheidbaren Zonen und schließlich der einzelnen Kristallindividuen hat folgendes ergeben:

Im Gesamtquerschnitt (Abb. 30a) sieht man bei den Barren wie bei den Platten eine Anreicherung der Gaseinschlüsse vom Boden nach der Luftkühlfläche hin.

Schon bei makroskopischer Betrachtung fallen beträchtliche Unterschiede im Porengehalt der verschiedenen kristallographischen Zonen auf.

Neben der Gußhautzone enthält die Kernzone die meisten Poren (Abb. 30).

Digitized by Google

Es kommt dies wahrscheinlich daher, daß die Kristalle, indem sie wachsen, einen Teil der freiwerdenden Gase vor sich herschieben und an die noch flüssige Kernzone abgeben. Beim Erstarren der Kernzone werden die Gase in dieser eingeschlossen, weil sie durch den bereits erstarrten Mantel der oberen Stengelkristalle nicht schnell genug hindurch diffundieren können.

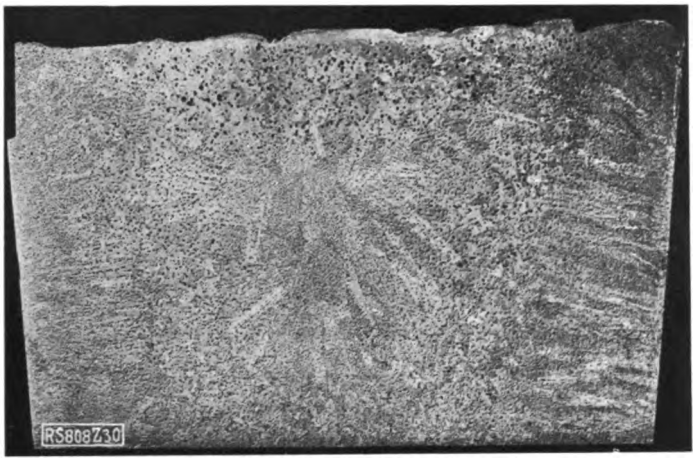


Abb. 30. Querschnitt durch Barren b, gesetzmäßige Anordnung der Poren in den Stengelkristallen in Richtung der Längsachse; regellose Anordnung in der Kernzone.

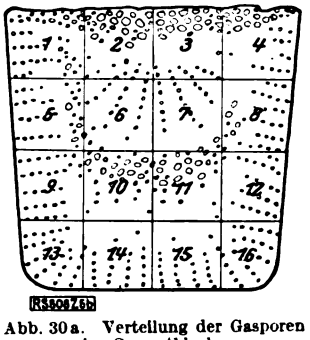


Abb. 30a. Verteilung der Gasporen im Gesamtblock.

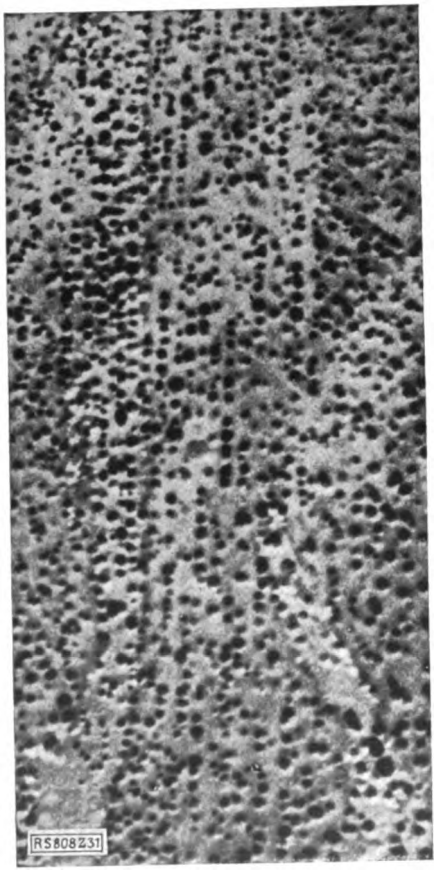


Abb. 31. Teilansicht aus Abb. 30 stärker vergrößert (12× vergr.). Gußzustand. Reihenweise Anordnung der Gasporen innerhalb der Stengelkristalle. Die Poren sind vollkommen rund.

Schließlich steht offenbar die Anordnung der Gasbläschen in den Kristallen (Abb. 30, 31 und 32) in engem Zusammenhang mit dem Kristallisationsgefüge.

Diese Beobachtung wird auch an natürlichen Kristallen, die Einschlüsse von Flüssigkeiten oder Gasen enthalten, häufig gemacht. Die Einschlüsse

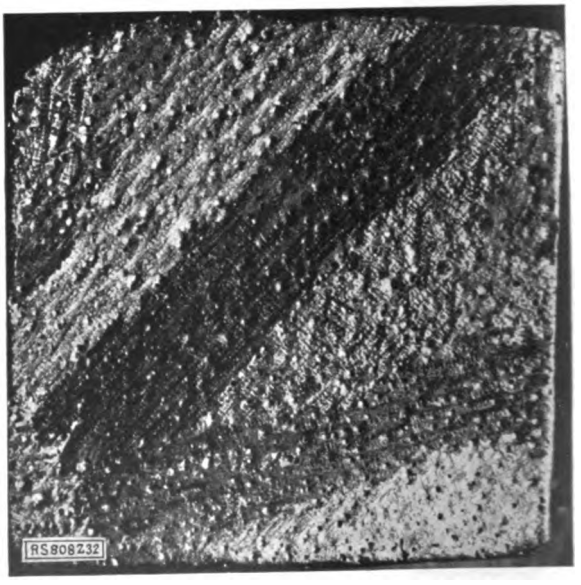


Abb. 32. Probe aus Barren a. Stengelkristalle der Luftkühlfläche, tiefgeätzt. Gesetzmäßige Anordnung der Poren in Richtung der Stengelachse. (7,5× vergr.)

Digitized by Google

sind nicht selten kristallographisch begrenzt und orientiert (sog. negative Kristalle), z. B. in Quarz, Feldspat, Steinsalz und Anhydrit[1]).

Innerhalb der Haufwerk-Kristalle liegen die Poren scheinbar regellos (Abb. 30), bei den Stengelkristallen jedoch entsprechend der Wachstumsrichtung der Kristalle in Reihen, in Richtung der Wachstumsrichtung der Stengelachse (Würfelkante) angeordnet (Abb. 31, 32); beim Walzen werden die Poren deutlich gelängt (Abb. 33).

Außerdem hat man den Eindruck, als ob die Poren an den Kristallgrenzen anhaften, bzw. als ob sie steckengeblieben sind.

Man könnte diese Erscheinung vielleicht darauf zurückführen, daß die Kristallgrenzen gegenüber den diffundierenden Gasen wie Hemmungszonen wirken, während die Diffusionsgeschwindigkeit in Richtung der Stengelachse höher ist.

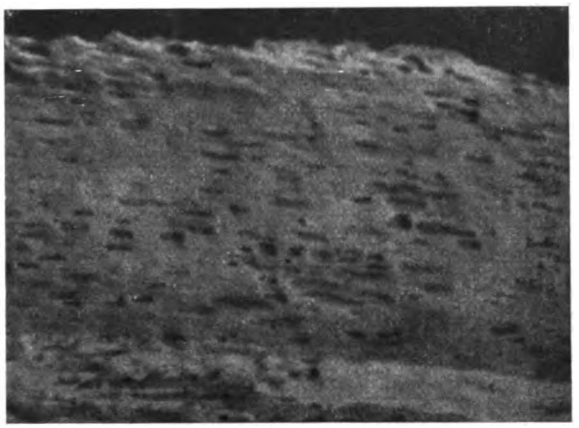


Abb. 33. Zustand nach dem Walzen (rd. 35 %). Reihenweise Anordnung der Gasporen wie in Abb. 31, Poren jedoch durch das Walzen deutlich gelängt. (12× vergr.)

b) Bestimmung der Dichte (spez. Gewicht).

Zur quantitativen Feststellung der unterschiedlichen Dichte des Industriekupfers in den verschiedenen Zonen wurde das spez. Gewicht nach der Auftriebsmethode[2]) bestimmt. (Entnahmestellen der Proben vgl. Zahlentafel 3 und Abb. 34.)

Die ermittelten Werte des spez. Gewichts liegen zwischen 8,33 und 8,48, während das spez. Gewicht des reinen Kupfers 8,945 beträgt. Die spez. Gewichte für Industriekupfer liegen zwischen 8,2 bis 8,5[4]), was mit unserer Beobachtung übereinstimmt.

Die Werte bestätigen den schon makroskopisch festgestellten Befund.

Die Keimkristallschicht zeigt entsprechend dem geringsten Porengehalt das größte, die Kernzone als Zone der stärksten Gasanreicherungen das niedrigste spez. Gewicht. Nach der Oberfläche des Blocks hin wird entsprechend der Anreicherung an Gasen von unten nach oben das spez. Gewicht geringer.

Zahlentafel 3. Spez. Gewichte von Proben aus den kristallographisch unterschiedlichen Zonen einer Platte.

Lage der Probe Kr.-Z. = Kristall-Zone	Spez. Gewicht	Mittelwert
Gußhaut-Z.	8,395	8,420
	8,445	
Stengelkr.-Z.	8,375	$8{,}390_5$
(Luftgekühlte Fläche)	8,406	
Kernkr.-Z.	8,311	8,330
	8,349	
Stengelkr.-Z.	8,332	$8{,}405_5$
(Formboden)	8,397	
	8,439	
	8,425	
	8,429	
Keimkr.-Z.[3])	8,484	8,484

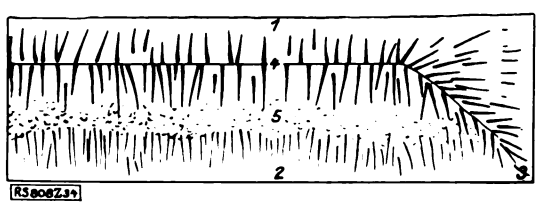


Abb. 34. Probeentnahme für die Bestimmung des spez. Gewichts.
1. Haufwerk-(Keim-)Kristalle der Gußhaut-Zone.
2. Formboden. Keim- und Stengelkristall-Zone.
3. Ecke der Form. Keim- und Stengelkr.-Stoß-Zone.
4. Stengelkristalle mit Stoß-Zone.
5. Haufwerk-Kristall-Zone.

[1]) Vgl. Naumann-Zirkel: Elemente der Mineralogie, Leipzig 1898, S. 157—160.

[2]) Die Bestimmung des spez. Gewichts wurde freundlicherweise im Staatl. Mat.-Prüf.-Amt Berlin-Dahlem von Hrn. Dr. Nitsche ausgeführt.

[3]) Die in der Keimkr.-Zone zum Teil vorhandenen großen Löcher füllen sich, soweit sie an der Oberfläche liegen, mit Wasser und wirken daher bei der Gewichtsbestimmung nicht als Hohlräume.

[4]) Vgl. Z. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenw. i. Preuß. Staate Bd. 21, S. 218. 1873.

Digitized by Google

3. Schaumkammer- bzw. Lunkerbildung.

Erfahrungsgemäß ziehen sich Metallschmelzen beim Erstarren zusammen; die Oberfläche des Gußblocks sinkt dabei trichterförmig gegen die Mitte ein und es ergeben sich im Innern dieses Bereichs Hohlräume, die „Lunker“[1]).

Bei einer völlig gasfreien Kupferschmelze hat man ebenfalls beobachtet, daß die Oberfläche einsinkt[2]); während manche Gase, vor allem Wasserstoff und Schwefeldioxyd, die Ursache sind, daß das Kupfer beim Vergießen „steigt“[3]).

Bei Industriekupfer, das in hohem Maße beim Schmelzprozeß Gase aufgenommen hat und beim Erstarren diese zum Teil abgibt, zum Teil als Blasen (Gasporen) festhält, zeigt sich in der Regel kein Einsinken der Oberfläche bzw. eine Lunkerbildung (Barren a und b, Abb. 1a und b).

Wir sind der Auffassung, daß in folgender Hinsicht eine Beziehung zwischen Gasgehalt und Einsinkbestreben bzw. Lunkerbildung der Schmelze bestehen könnte.

Es bildet sich wohl aus den beiden Phasen, Schmelze und Gas, zunächst eine Art „Schaum“[4]) aus Gaszellen, deren Wände von Metall gebildet werden. Die Schaumbildung wirkt zunächst dem Einsinken der Oberfläche infolge des Schwindens beim Erstarren entgegen.

In den „Schaumkammern“ bietet sich sodann infolge der Herabsetzung der Viskosität der Schmelze die Möglichkeit der Ausbildung großer Kristalle im weiteren Verlauf des Erstarrungsvorgangs — analog der bekannten „pegmatitischen“ Kristallausbildung bei magmatischen Gesteinsschmelzen — an Stellen, die an Gasen angereichert sind.

C. Verhalten des Gußmaterials unter der Einwirkung äußerer Kräfte.

I. Inhomogenität des mechanischen Verhaltens bei besonderen Druck- und Zugbeanspruchungen.

Ergebnisse von Untersuchungen, insbesondere über die Rolle, welche die Kristalltextur und in Beziehung zu dieser der Gehalt an Kupferoxydul und an Gasporen für das Verhalten des Kupfers bei der Verarbeitung spielen, sind unseres Wissens bislang nicht veröffentlicht worden.

Es scheint uns daher angezeigt, über eigene Versuche zu berichten, die bezweckten, das mechanische Verhalten, und zwar einerseits die Änderung des Gußzustandes bei speziellen Druck- und Zugbeanspruchungen (Druckfestigkeit, Härteprüfung, Bruchfestigkeit und Bruchdehnung) und anderseits die Änderung des Gußzustandes bei der Beanspruchung durch Kaltwalzen aufzuklären. Es kam uns dabei weniger auf Präzisionsbestimmungen als vielmehr darauf an, die grundsätzliche Erkenntnis des Zusammenhanges dieses Verhaltens mit dem Gefügeaufbau, dem Gehalt an Kupferoxydul und an Gasporen festzustellen.

1. Härte (Brinellhärte)-Prüfung.

Die Brinellhärte (Belastung 62,5 kg, 2,5 mm Kugel-Dmr., Belastungsdauer 30 sec) wurde an je einer halben Barrenscheibe bestimmt.

---

[1]) Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer danken wir für die freundliche Mitteilung seiner Erfahrungen auf diesem Gebiete.

[2]) W. Stahl: Metall und Erz Bd. 19, S. 57—59. 1921.

[3]) W. Stahl: Metall und Erz Bd. 23, S. 117—118. 1926.

[4]) E. Freundlich: Kapillarchemie. G. Quincke: Ann. Phys. 1902, S. 8, 631, 701. C. Desch: Inst. of Met. Bd. 11, S. 71. 1914. E. Heyn: Materialienkunde Bd. 2, S. 204.

Digitized by Google

Die Werte der Brinellhärte sind in Zahlentafel 4 und in den Abbildungen 35 bis 38 angegeben.

Diese Werte stellen Mittelwerte aus einer größeren Zahl von Eindrücken dar, die in den einzelnen Zonen um etwa 1—2 Einheiten streuen. Die Genauigkeit der Mittelwerte schätzen wir auf etwa 1—2%.

Die Höhe der Härtewerte steht somit in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Kristallisationsgefüge. Die Härteprüfung vermag jedoch die kristallographische Untersuchung noch verschärfend zu ergänzen.

Ein bedeutender Gehalt an Kupferoxydul erhöht die Härte anscheinend beträchtlich.

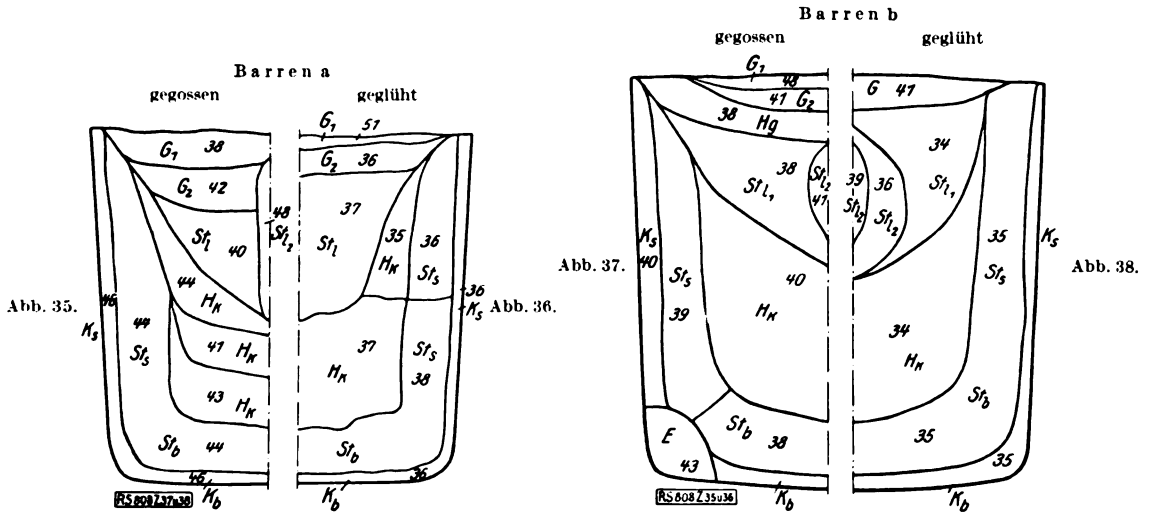


Abb. 35 bis 38. Lage der Prüfstellen und Werte in den Scheibenhälften der Barren a (Amer. wire-bar) und b (Deutsches Raffinadekupfer) für Brinellhärteprüfung im Gußzustand und nach 5-tägigem Glühen bei 750° C im N-Strom.

G = Gußhautzone.
Hg = Haufwerk an der Grenze der Gußhautzone.
Stl_1 = Stengelkr. der luftgekühlten Seite.
Stl_2 = Stoßfläche der Stengelkr.
Hk = Haufwerk der Kernzone.
Stb = Stengelkr.-Zone des Formbodens.
Sts = Stengelkr.-Zone der Formseite.
E = Kristallstoßstelle der Formecke.
Ks = Keimschicht der Formseite.
Kb = Keimschicht des Formbodens.

Im einzelnen erscheint folgendes bemerkenswert: Die im ganzen höheren Härtewerte von Barren a gegenüber Barren b dürften sich zur Zeit mit auf dessen höheren Gehalt an Kupferoxydul zurückführen lassen. Doch zeigt die Annäherung der Mittelwerte bezogen auf den Gesamtquerschnitt nach dem Glühen daß hier noch andere Umstände (insbesondere wohl Gußspannungen) wesentlich mitwirken.

Auch die höheren Härtewerte der Keimkristallschicht lassen sich außer durch das in dieser Zone gröber ausgeschiedene Kupferoxydul durch die infolge Abschreckwirkung hervorgerufenen besonders hohen Gußspannungen mit erklären.

Für die auffallend hohe Härte längs der „Stoßfläche" der Stengelkristalle des Bereichs der Gußhautzone läßt sich zur Zeit noch keine eindeutige Erklärung geben. Wahrscheinlich sind an diesen

Zahlentafel 4. Brinellhärte der Barren im Gußzustand („Guß") und nach dem Glühen 5 Tage bei 750° C im N-Strom („geglüht").

Lage des Kugeleindrucks Kr.-Z. = Kristall-Zone	Barren a		Barren b	
	Guß	geglüht	Guß	geglüht
Gußhaut-Z.	38	51	48	41
	42	36	41	39
Stengelkr.-Z.	42		38	34 36
(Luftgekühlte	Mitte	37	Mitte	Mitte
Seite)	48		41	39
Kern-Kr.-Z.	44	35	40	34
	41	37		
Stengelkr.-Zone	43	36	Seite	35
(Form-Seite und	44	38	39	
Boden)			Boden	
			38	
Keim-Kr.-Z.	46	36	40	35
Stoßflächen-Z. i. d. Ecke			43	Nach dem Glühen verschwunden
Mittelwert f. d. Gesamtquerschnitt . .	43	37	41	37

Digitized by Google

Stellen durch den Kristallisationsdruck[1]) Verformungen und damit innere Verspannungen eingetreten, die sich dem hydrostatischen Druck überlagern, wenn das Metall infolge Gasgehaltes nicht unter Zusammenziehung erstarrte.

Durch Glühbehandlung (5 Tage, 750° C, N-Strom) wird eine Homogenisierung des Materials erreicht; doch sind dabei immer noch Unterschiede in den drei Hauptzonen nachweisbar. Die Härteunterschiede der beiden Barren haben sich fast gänzlich ausgeglichen (Zahlentafel 4).

Unsere Versuche mit Gußaluminium[2]) hatten ergeben, daß durch längere Glühbehandlung die Bestandteile, welche die Unterteilung in Unterindividuen hervorrufen, entweder nach den Korngrenzen des Metalls wandern, um dort eine Art Hof zu bilden oder sich zu „Nestern" innerhalb der Kristalle konzentrieren.

Eine derartige „Entmischung" ließ sich bei der angegebenen Glühbehandlung des Gußkupfers in bemerkenswertem Maße nicht erzielen.

Selbst nach fünftägigem Glühen (750° C im N-Strom) war eine Änderung des Gefügeaufbaus makroskopisch gar nicht und mikroskopisch nur an der Vergröberung des Kupferoxyduls erkennbar.

Allerdings ergab die Härteprüfung (Zahlentafel 4 und Abb. 35 bis 38), daß die unterschiedlichen Härtewerte sich merklich ausgeglichen hatten.

2. Bruchfestigkeit und Bruchdehnung.

Bei Kupfer läßt sich die plastische Formänderungsfähigkeit zugunsten einer absolut „spröden" Reaktion beim Zerreißversuch[3]) nicht völlig ausschalten — selbst nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Eine Prüfung der tatsächlichen Kohäsionsverhältnisse erscheint daher unter diesen Bedingungen zur Zeit noch nicht möglich.

Um jedoch wenigstens Vergleichswerte bezüglich der Bruchfestigkeit und Bruchdehnung in Beziehung zu feinkörnigem Material zu erhalten, über das schon Versuche vorliegen (Zahlentafel 6), haben wir Zerreißversuche in flüssiger Luft mit unserem ausgesprochen inhomogenen Material ausgeführt (Zahlentafel 5).

Die Proben wurden (gemäß Abb. 39) in der Weise herausgeschnitten, daß die Stengelkristalle senkrecht zur Stabachse lagen. Es wurden jeweils drei Proben (Flachstäbchen von den Abmessungen $50 \times 4 \times 1$ mm) derselben Zone hergestellt.

Die flüssige Luft befand sich in einem kleinen Kupferzylinder mit blank polierter Oberfläche, der einen engen Schlitz im Boden zum Durchführen des Stabkopfes hatte. Durch Abdichten mit Plastilin gelang es, während der Dauer des Versuchs das Niveau der flüssigen Luft durch geringes Nachfüllen konstant zu halten.

Die Werte der Bruchdehnung und der Bruchfestigkeit sind (Zahlentafel 5) bei dem so inhomogenen und porenreichen Material erheblich geringer als bei dem feinkörnigen Material (Zahlentafel 6).

---

[1]) Carl W. Correns: Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss.; Sitz. d. phys.-math. Kl. v. 25. März 1926. XI. S. 81. Sonderdruck.

[2]) E. Seidl, E. Schiebold: Z. f. Metallk. Bd. 17. S. 28. 1925; Sonderdruck S. 5.

[3]) G. Sachs: Zur Analyse des Zerreißversuchs. Ber. Werkstoffausschuß V. D. Eisenhüttenleute Nr. 58. 1925. Der Zugversuch, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1926, S. 61.

Digitized by Google

Zahlentafel 5. Bruchfestigkeit und Bruchdehnung von Industriekupfer bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Nr.	Lage im Barren Kr.-Z. = Kristall-Zone	Barren b			Barren a		
		Querschnitt	Bruchfestigkeit	Bruchdehnung[1]	Querschnitt	Bruchfestigkeit	Bruchdehnung
		mm²	σ_B kg/mm²	δ_B %	mm²	σ_B kg/mm²	δ_B %
1a	Stengelkr.-Z., Boden, vgl. Skizze Abb. 39 und Abb. 1a und b	3,89	20,7	27	3,95	17,9	33
1b		4,075	17,2	26	3,83	17,85	35
1c		4,13	18,15	25	3,90	16,95[2])	—
2a	Stengelkr.-Z., Formwandseite links, vgl. Skizze Abb. 39 und Abb. 1a und b	3,975	16,4	26	3,89	16,45	24
2b		3,98	16,1	30	3,85	16,85	25
2c		4,02	16,25	31	3,98	15,85	24,5
3a	Stengelkr.-Z., Formwandseite rechts, vgl. Skizze Abb. 39 und Abb. 1a und b	4,00	17,3	32	4,10	16,10	29,5
3b		4,08	16,3	30	3,82	16,75	31,5
3c		3,99	17,4	28	4,08	15,95	36,5
4a	Gußhautz., vgl. Skizze Abb. 39 und Abb. 1a und b	3,98	14,95	23	3,84	14,20	16,5
4b		3,80	16,55	25	3,83	13,45	9,5
4c		4,025	15,9	27,5	3,73	14,45	11
			Mittelwerte[3])			Mittelwerte	
1	Stengelkr.-Z.-Boden		18,7 ± 1,4	26 ± 1,0		17,87	34 ± 1,0
2, 3	Stengelkr.-Z., Formwandseite links und rechts		16,6 ± 0,5	29,5 ± 1,7		16,32 ± 0,4	28,5 ± 6,0
4	Gußhaut-Z.		15,8 ± 0,5	25,1 ± 1,8		14,03 ± 0,4	12,3 ± 2,8

[1]) Die Dehnungswerte der Teilstriche einer auf die Probe eingeritzten Skala wurden einzeln ausgemessen, als Funktionen der Teilstriche aufgetragen und die δ_B als die mittleren Ordinaten der gebildeten Flächen bestimmt. [2]) Einzelwert bei Zimmertemperatur. [3]) Mittelwerte aus den Gruppen.

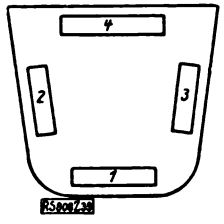


Abb. 39. Lage der Zerreißproben in den Gußbarren (vgl. Abb. 1a und b.)

1 = Stengelkr.-Zone vom Boden.
2 = Stengelkr.-Zone der linken Formwandseite.
3 = Stengelkr.-Zone der rechten Formwandseite.
4 = Gußhaut-Zone.
Es wurden je 3 Proben (a, b, c) der gleichen Zone entnommen.

Digitized by Google

Zahlentafel 6. Zerreißfestigkeit und Dehnung von feinkörnigem (geglühtem) Kupfer im Vergleich mit Industriekupfer.

Material	Versuchstemperatur °C	Bruchfestigkeit σ_B kg/mm²	Bruchdehnung δ_B %	
Industriekupfer[1]), ungeglüht . .	— 100	16,5	26,6	Barren a, b
Feinkörnig, geglüht	— 100	27,0	47,0	Rudeloff[2])
Feinkörnig, geglüht	+ 20	23,0	47,0	„
Feinkörnig, 600° C geglüht . . .	+ 20	22,8	32,0	Ludwik[3])

Die an Kupferoxydul und Poren besonders reiche Gußhautzone hat die geringste Zerreißfestigkeit und Dehnung; im ganzen sind die Werte des stärker kupferoxydulhaltigen Barrens a niedriger als die des Barrens b.

Die Ursache dürfte, abgesehen von der Schwächung des Gesamtquerschnitts[4]), die sich durch den bedeutenden Porengehalt ergibt, in der „Kerbwirkung" liegen, die von diesen Poren und den Zusammenballungen von Kupferoxydul ausgeht, da sie eine Unterbrechung der Homogenität des Materials bedeuten[5]).

3. Druckfestigkeit.

Druckversuche mit würfelförmigen Proben (10 × 10 × 10 mm, 20 t Belastung), die aus den kristallographisch verschiedenen Zonen der Barren entnommen waren, ergaben, daß bei dieser Art der Beanspruchung nur sehr geringe Unterschiede in den Formänderungs-Spannungskurven im „plastischen" Gebiet zu beobachten waren, und zwar von gleicher Größenordnung wie die Fehlergrenze der gemessenen Stauchgrade. Es wurde deshalb von einer eingehenden Erörterung dieser Versuche abgesehen.

Anscheinend verhält sich gegenüber einseitigem Druck dieser Größe das Material praktisch homogen.

II. Inhomogenität des mechanischen Verhaltens bei der Beanspruchung durch Kaltwalzen.

Schließlich wurde das Verhalten des Gußkupfers bei der Beanspruchung durch Kaltwalzen von Probewürfelchen, die aus dem Gesamtblockquerschnitt herausgearbeitet waren, untersucht (Verteilungsplan Abb. 4).

Die Proben wurden einzeln derart durch die Walzen hindurchgegeben, daß (bezogen auf die frühere Lage der Würfelchen zur Achse des Gesamtblocks) jede Probe einer Serie mit der Achse einmal parallel zur Walzrichtung, beim nächsten Versuch parallel zur Walzenachse und schließlich vertikal zur Walzebene lag (Abb. 40.)

Es wurde mit einer elektrisch angetriebenen polierten Blechwalze (120 mm Länge, 70 mm Durchmesser) in Stichen von je 1 mm unter Führung gewalzt, und zwar Stich für Stich mit derselben Fläche als Kopfseite („einseitiges Walzen"). Als Maß der erzielten Verformung wurde bei sämtlichen Proben die prozentuale Höhenabnahme ermittelt; die „Breitung" wurde nicht besonders berücksichtigt.

Sobald die Proben merkliche Einrisse zeigten, wurde nicht weiter gewalzt.

---

[1]) Mittel aus sämtlichen Versuchswerten der Zahlentafel 5.

[2]) M. Rudeloff: Mitt. a. d. Kgl. Techn. Versuchsanst. zu Berlin Bd. 16, S. 171—219. 1898.

[3]) P. Ludwik: Z. d. V. D. I. Bd. 68, S. 212—214. 1924.

[4]) C. Diegel: Z. d. V. D. I. Bd. 47, S. 426—428. 1903.

[5]) E. Seidl: Kerbwirkung in Technik und Wissenschaft, Kerbwirkung in der Geologie. Z. d. Deutsch. Geol. Ges. Bd. 77, Abh. S. 300ff. 1925. Sonderdruck S. 26 und 51. „Ein ‚Kerb' liegt nicht nur im Falle einer kerbartigen Unterbrechung der Homogenität eines Materials vor, sondern auch sinngemäß dann, wenn der sonst leere Raum mit einer die Homogenität störenden Masse ausgefüllt ist, wie überhaupt bei Materialien, die aus verschiedenartigen Stoffen bestehen, längs der Grenzzone der verschiedenartigen Bestandteile."

Digitized by Google

1. Kristallographisches Verhalten (Entstehung einer Walztextur).

In kristallographischer Hinsicht verhielten sich sämtliche Proben wie die seinerzeit von uns in gleicher Weise behandelten Proben von Gußaluminium.

Es erübrigt sich daher, die höchst kennzeichnenden, für Aluminium mitgeteilten Abbildungen hier für Kupfer zu wiederholen.

Die Beobachtung der Veränderung, die die Gestaltsverhältnisse der Probekörper selbst und deren Kristalle von Stich zu Stich in immer weitergehendem Maße erlitten, zeigte offensichtlich, wie die einzelnen Kristalle und Gruppen von Kristallen sich dem durch die äußere Verformung der Blöckchen vorgeschriebenen, sich stetig ändernden Zwangszustand anpassen[1]).

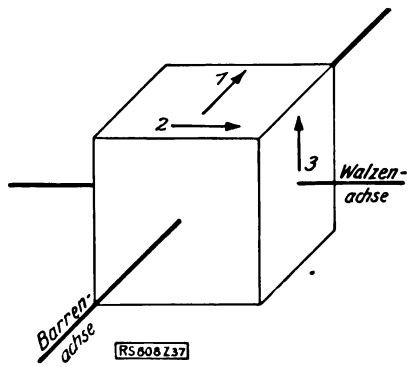


Abb. 40. Schema der Lage der Probewürfel beim Walzen.
1. Barrenachse parallel zur Walzrichtung.
2. Barrenachse parallel zur Walzenachse.
3. Barrenachse vertikal zur Walzebene.

Die Anpassung erfolgt, indem auch die mit ihrer Längsachse quer zur Walzrichtung und vertikal zur Walzebene gestellten Kristalle unter Veränderung ihrer Höhe, Länge und Breite und unter immer vollkommenerer Einstellung in die Walzrichtung und in die Walzebene sich zu Strähnen und Lagen zusammenfügen.

Zugleich aber sieht man, wie infolge des höchst auffälligen Bestrebens jedes einzelnen Kristalls, so kraftvoll und so schnell als möglich dies Ziel zu erreichen, an Stelle der ursprünglichen, durch den Gußzustand gegebenen Verknüpfung benachbarter Kristalle eine neue zum Teil weit innigere Verknüpfung der Kristalle tritt, die augenscheinlich den Spannungs- und Festigkeitszustand des Materials beeinflußt.

Den Komplex von Erscheinungen, der somit durch das Kaltwalzen unter Herausbildung einer „Walztextur" entsteht, fassen wir folgendermaßen auf:

In geometrischer Hinsicht bekundet er sich (makroskopisch und mikroskopisch) durch eine Anordnung der Kristalle und Kristallteile (Unterindividuen, kristallographische Gleitlamellen) in Strähnen (Walzrichtung) und Lagen (Walzebene) mit weit innigerer Verknüpfung (Verkrümmung und Verhakung) benachbarter Kristalle und Kristallteile als im Gußzustand.

Feinbaulich ist dieser Zustand als eine symmetrische Anordnung der Raumgitterteile (Gitterbereiche) zur Walzrichtung und Walzebene unter (wahrscheinlich nur sehr geringen) Verbiegungen und Veränderungen der Abstände der Gitterelemente aufzufassen.

In energetischer Hinsicht bedeutet die makroskopisch und mikroskopisch feststellbare Verkrümmung der Kristalle und Kristallteile eine inhomogene Verteilung der Spannungen (Reckspannungen und verborgen elastische Spannungen nach Heyn).

2. Störungserscheinungen unter dem Einfluß des Kupferoxyduls und der Gasporen.

Bei dem Industriekupfer zeigen sich außer dem durch die kristallographische Beschaffenheit bedingten Verhalten noch besondere Erscheinungen, die augenscheinlich auf den Einfluß des Kupferoxyduls und der Gasporen in den auch kristallographisch unterschiedlichen Zonen zurückzuführen sind (Abb. 41—45).

[1]) E. Seidl und E. Schiebold: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 283—288. 1925; Sonderdruck S. 13 und Tafeln I—X.

Digitized by Google

Gußhautzone.

Proben, die die Gußhaut mit enthalten (Gehalt an Kupferoxydul 3%), rissen schon bei einer Verformung von 35—50% auf (Abb. 41 und 42), bei der Proben aus anderen Zonen noch gut walzbar waren.

Wurde jedoch die Gußhaut beseitigt, so konnten die gleichen Proben bruchlos ausgewalzt werden.

Probekörper der Gußhautzone und aus der Barrenecke; durch Walzen verformt und aufgerissen.

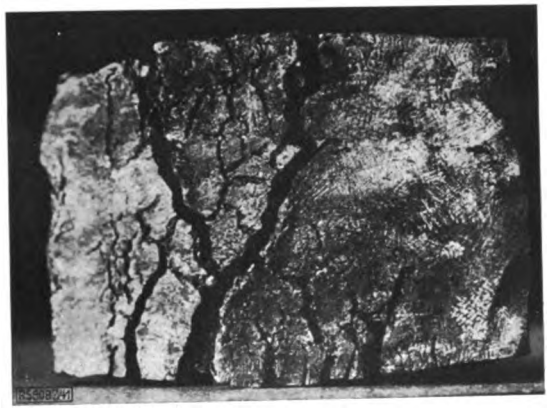


Abb. 41. Völlige Zerstörung der Oberfläche infolge der Sprödigkeit der Gußhaut.

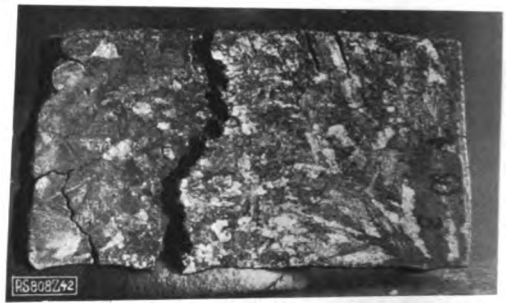


Abb. 42. Bruch infolge einer durch die Gußhautgrenze sich ergebenden Zone der Inhomogenität.

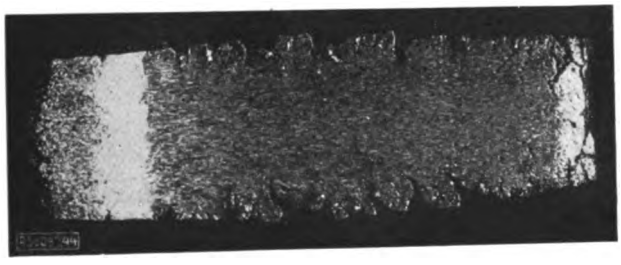


Abb. 44. Einreißen der Seitenränder infolge des ungünstigen Verhaltens der Keimkristalle.

Abb. 43. Beim Walzen gerissene Probe der Barrenecke. Bruch infolge besonders hoher Gußspannungen, die durch schroffes Abschrecken in dieser Zone entstanden sind

Schematische Darstellungen der Rißzonen und der unterschiedlichen Verformung beim Walzen.

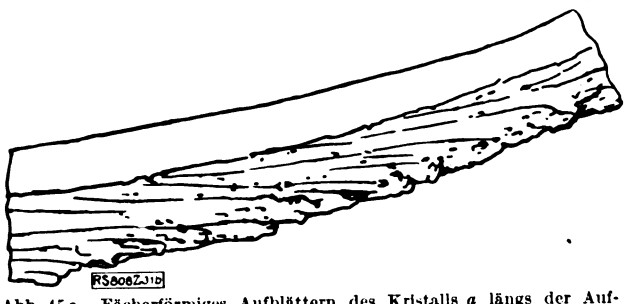


Abb. 45a. Fächerförmiges Aufblättern des Kristalls *a* längs der Aufspleißzone entsprechend der durch das Kristallgefüge und die diesem entsprechende Anordnung der Poren gegebenen Gliederung. (Ausschnitt aus Abb. 45.)

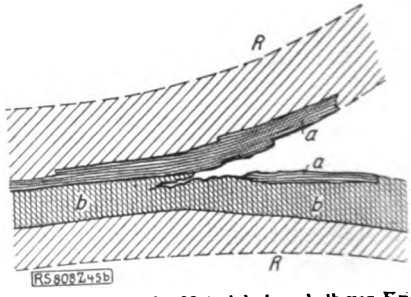


Abb. 45b. Aufspleißen des Materials innerhalb von Kris... *a—a* ein Kristall; *b—b* ein anderer Kristall. (Ausschnitt Abb. 45.)

Digitized by Google

Kernkristallzone.

Bei Proben der Kernzone, die eine Anhäufung der Gasporen aufwiesen, trat der Bruch bei 50—60% Verformung ein.

In manchen Fällen gelang es jedoch, unter entsprechend geringerer Druckwirkung ($^1/_2$ mm Höhenabnahme und noch weniger — gegenüber sonst 1 mm) Proben mit feinen Anrissen, die in der Stirnfläche auftraten, weiter auszuwalzen.

Probekörper der Stengelkristallzone; durch Walzen verformt und aufgerissen.

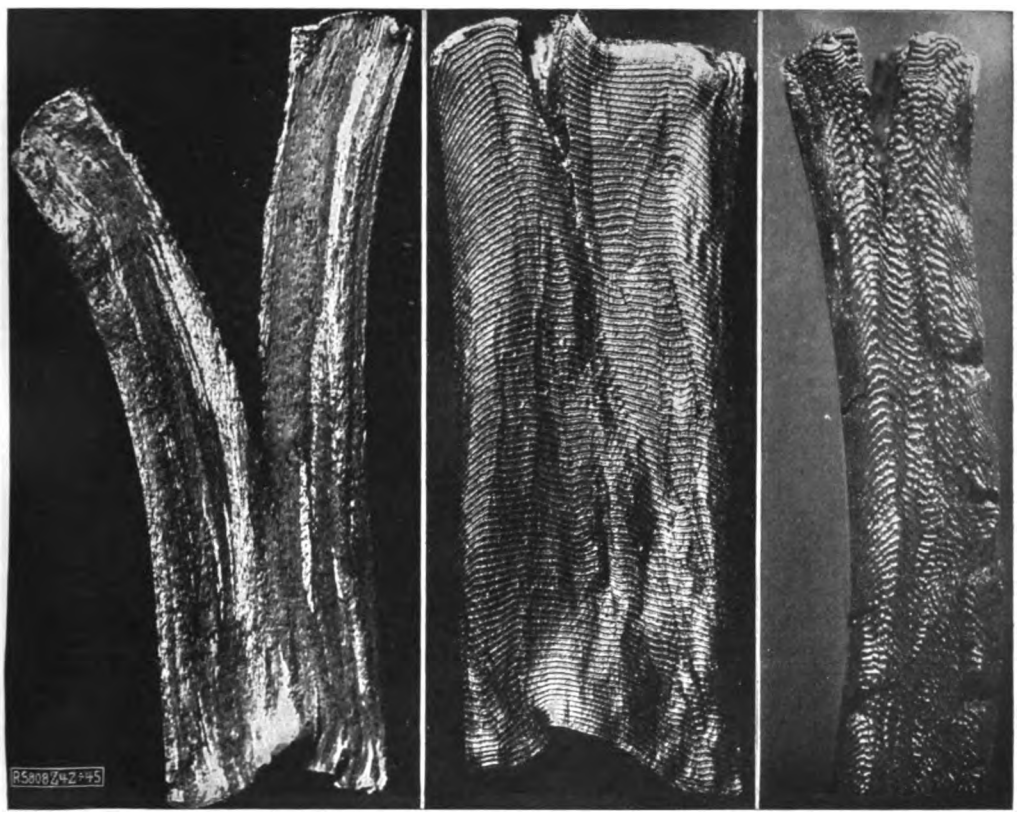


Abb. 45. Die Rißbildung geht durch die Kristalle hindurch (Intrakristallin). (Abb. 45 b.)

Die Poren, die in Richtung der Stengelachse der Kr. angeordnet sind, sind in dieser Richtung gestreckt. Die Poren wirken sichtlich als „Kerbe" und verursachen das Aufreißen der Kristalle in Richtung der Würfelkante (= Stengelachse).

Abb. 46 und 47. Die durch maschinelles Hobeln mit Spitzhobel erzeugten Striemen zeigen an, daß die Verformung des Probekörpers unterschiedlich erfolgt.

Stärkere Verformung der von den Walzen angegriffenen Oberflächenbereiche gegenüber dem mittleren Bereich. (Skizze Abb. 46 b, 47 a.)
Hemmungserscheinungen an den Grenzen der Kristalle.
Starke Einbiegung an der Aufspleißstelle. (Skizze Abb. 46 b.)

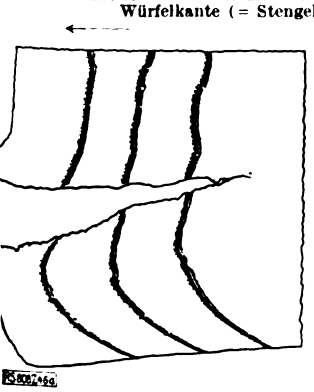


Abb. 46 a.

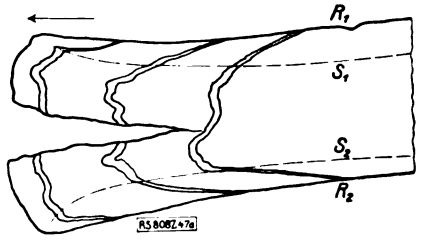


Abb. 46 b.

Abb. 46 a und b. Unterschiedliche Verformung und Verfestigung; stärkere Einwirkung auf die von den Walzen angegriffenen Oberflächenbereiche; erkennbar an den Hobelstriemen.
(Ausschnitt aus Abb. 47.)

Abb. 47 a. Schema der unterschiedlichen Verformung und Verfestigung des Probekörpers; abnehmend von der Angriffsfläche der Walzen nach dem Innern.

Digitized by Google

Stengelkristallzone.

Proben der Stengelkristallzone (Barren b) ließen sich in allen drei Beanspruchungsrichtungen in der Regel über 80% auswalzen. Höchst bezeichnend ist, daß einzelne Proben (Randstücke der Formwand, die bedeutende Undichtigkeiten oder besonders hohe Gußspannungen aufwiesen) an der Seite der Keimkristallschicht stark aufspleißten (Abb. 44), mitunter sogar vollkommen aufrissen (Abb. 43).

Ferner ergab sich, daß manche Stengelkristalle (Barren a) zwar in der Quer- und Vertikalrichtung gut walzbar waren, bei der Beanspruchung in der Längsrichtung aber in Trümmer gingen (Abb. 45 bis 48).

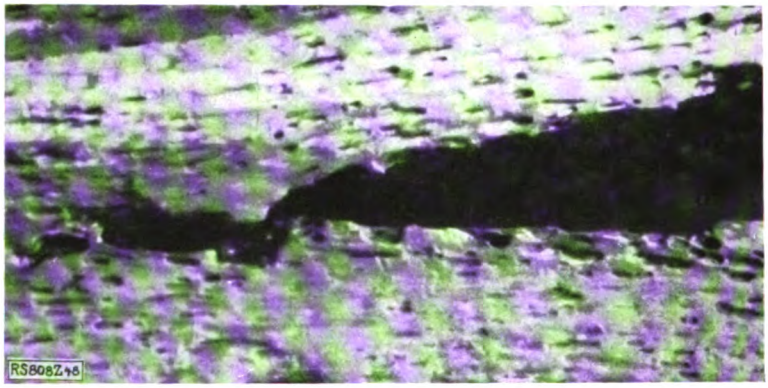


Abb. 48. Teilausschnitt aus Abb. 45. Der Riß zwischen den Kristallen wird durch die Poren vorgezeichnet.

Die in dieser Richtung angeordneten Gasblasen im Verein mit dem Kupferoxydul ergeben als Zonen der Inhomogenität eine Schwächung des wirksamen Querschnitts und wirken wohl auch als „Kerbe“ (Abb. 45, 45a und 48).

Inwieweit hierbei die Möglichkeit zu berücksichtigen ist, daß Kupferkristalle nach der Würfelfläche leichter trennbar sein könnten, sei in Anbetracht der einander widersprechenden Ergebnisse anderer Forschungsarbeiten[1][2]) hier nicht erörtert.

3. Störungserscheinungen infolge der speziellen Walzbeanspruchung.

Schließlich geben die Abb. 45 bis 49 und die Skizzen, Abb. 45 a, b, 46a, b und 47a einen bezeichnenden Eindruck von starken Störungserscheinungen, die wesentlich mit durch die Art der Walzbeanspruchung entstehen.

Ausgehend von der Stirnfläche sind diese Proben — meist in der Mitte — derart weit klaffend aufgerissen, daß sich eine obere und untere Teilplatte gebildet hat (Abb. 45, 46a, b). Die Rißfläche verläuft ohne Rücksicht auf die Kristallgrenzen („intrakristallin“) (Skizze, Abb. 45b, 48).

Dadurch gewinnt man auch einen höchst wertvollen Einblick ins Innere des Probekörpers (Abb. 49a, b und 50).

Die Ursachen für diese starken Störungserscheinungen liegen nicht nur in der bedeutenden Inhomogenität der Kristalltextur, die noch verstärkt wird durch die Anordnung des Kupferoxyduls und der Gasporen.

[1]) J. Czochralski: Z. d. V. D. I. 1923. [2]) A. Müller: Metallographische Studien. Dissertation. Göttingen 1926.

Digitized by Google

Das Aufreißen in der Mitte ergibt sich insbesondere infolge davon, daß die unmittelbar von den Walzen angegriffenen Flächen der Probekörper stärker „breiten" und „längen" als die mittleren Partien. In der mittleren Zone entsteht daher der geringste, einem Aufreißen günstigste Querschnitt; außerdem ist diese Zone auch weniger verfestigt als die unmittelbar von den Walzen beanspruchten und daher in höherem Maße verformten Schichten (Abb. 46a, b, 47a).

Erfahrungsgemäß entstehen schließlich so hohe Reckspannungen im Innern gewalzter Materialien, daß sie in Verbindung mit den übrigen Ursachen zum Bruch bzw. Aufreißen führen, falls nicht durch Zwischenglühungen ein Ausgleich der Spannungen erfolgte.

Aufspleißflächen gewalzter Proben der Stengelkristallzone.

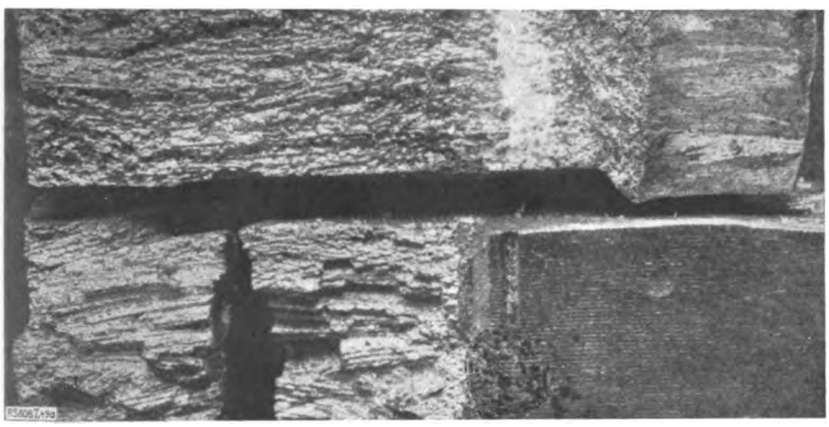


Abb. 49a und b. Aufsicht auf Bruchflächen von Stengelkr.-Proben, die beim Walzen aufgerissen sind. Faserige Struktur der Bruchflächen.
Abb. 49a. ca. 25% gewalzt.
Abb. 49b. ca. 35% gewalzt.

Abb. 50. Teilausschnitt aus Abb. 49a, stärker vergrößert. Kantig abgesetzte Bruchfläche mit deutlicher Stengelstruktur. Der Bruch verläuft stets innerhalb der Porenketten und reißt die Poren in der Mitte auf.

D. Wissenschaftliches Ergebnis.

Die Untersuchung von Barren und Platten von Industriekupfer, mit einer besonders inhomogenen Kristalltextur und mit Kupferoxydul und Gasporen führte in wissenschaftlicher Beziehung zu folgendem Ergebnis:

Auf Grund der ausgeprägten, in gesetzmäßiger Beziehung zu den Abkühlungsflächen der Gußformen stehenden Kristalltextur vermag man den vermutlichen Verlauf der Erstarrung anzugeben.

Die Verteilung von Kupfermischkristallen und Kupferoxydul (bzw. Eutektikum) sowie die Anordnung der Gasporen steht in gesetzmäßiger Beziehung zur Kristalltextur und verstärkt deren Inhomogenität.

Der „Lunkerbildung" wirkt wohl das Bestreben des Kupfers, unter der Wirkung der beim Erstarren freiwerdenden Gase „Schaumkammern" zu bilden, entgegen.

Durch Glühbehandlung ergaben sich bei der im vorliegenden Fall angewandten Glühdauer (5 Tage, 750° C) gröbere Ausscheidungen von Kupferoxydulkristallen, jedoch keine völlige Homogenisierung der Kupfermischkristalle.

Bei verschiedenen mechanischen Beanspruchungen, denen das Material unterworfen wurde, war die inhomogene Gußtextur (Kristalltextur in Verbindung mit entsprechenden

Digitized by Google

Ansammlungen von Kupferoxydul und Gasporen), Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der kristallographisch verschiedenen Zonen. Insbesondere gilt dies hinsichtlich der Brinellhärte, der Bruchfestigkeit und -dehnung, sowie für die Beanspruchung des Materials durch Kaltwalzen.

Bei der Walzbeanspruchung des Materials — die im kalten Zustand vorgenommen wurde, um das Verhalten schärfer zu kennzeichnen — ergeben sich in den Zonen besonders starker Inhomogenität (grobe Ausscheidung von Kupferoxydul und besonders starke Anhäufung von Gasporen) Zerteilungen und Rißbildungen; es überwiegt also die „spröde" Reaktion die „plastische" Formänderung.

Dieses spröde Verhalten dürfte — begünstigt durch eine verhältnismäßig geringe Kohäsion der Kupferkristalle senkrecht zu den Würfelflächen — wesentlich auf verborgene innere Spannungen (insbesondere die sehr ungleichmäßig verteilten Gußspannungen) in Verbindung mit der an alle Zonen der Inhomogenität geknüpften Kerbwirkung zurückzuführen sein.

In porenreichen Zonen ergibt auch die Verminderung des wirksamen Querschnitts örtlich eine Schwächung des Materials.

E. Praktisches Ergebnis.

Auf Grund der in wissenschaftlicher Hinsicht gegebenen Beurteilung dürfte die Behandlung eines derartigen Industriekupfers in der Praxis unter Berücksichtigung folgender grundsätzlicher Erwägungen angezeigt erscheinen.

1. Gießverfahren.

Bei der Herstellung des Gußkupfers sollte man bestrebt sein, ein möglichst gleichmäßiges, feinkörniges Kristallgefüge zu erhalten und zugleich die Aufnahme von Gasen, insbesondere starke Oxydation des Metalls zu vermeiden. Es ist dies erfahrungsgemäß möglich, wenn bei peinlicher Einhaltung der „optimalen" Gußtemperatur ruhig gegossen wird, und zwar in starkwandigen Formen, die die Wärme schnell abzuleiten vermögen.

Die Einhaltung dieser Arbeitsbedingungen ist jedoch zur Zeit anscheinend nicht ohne erhebliche betriebstechnische Schwierigkeiten erreichbar.

Es ist daher zu erwägen, ob nicht durch ein besonderes Gießverfahren sich dasselbe Ziel sicherer erreichen läßt. Versuche, die wir mit einem „Hochfrequenzgießverfahren"[1]) gemacht haben, bei dem die Gußform bzw. die Metallmasse während der Kristallisation in Schwingungsbewegungen versetzt wird, haben ergeben, daß — anscheinend infolge von Wirbelbewegungen — das Wachstum der Metallkristalle gestört wird, so daß sich eine viel größere Anzahl Kristallkeime bildet als in Schmelzflüssen, die ruhig erstarren bzw. in längeren Perioden durchbewegt werden.

2. Zwischenbehandlung.

Ein anderer Ausweg zur Behebung der durch die Inhomogenität der Gußtextur entstehenden Schwierigkeiten besteht in der Herstellung eines feinkörnigen Rekristallisationsgefüges durch eine Zwischenbehandlung.

Durch eine Glühbehandlung der Gußstücke allein läßt sich die erwünschte Homogenisierung des Materials anscheinend nicht erreichen. Es liegt dann vielmehr die Gefahr vor, daß durch Vergröberung der Kupferoxydulkristalle die Eigenschaften des Materials wesentlich verschlechtert werden. Auf die Verringerung des Gehalts an Gasporen braucht man nicht so zu achten, da die Poren sich bei der in der Praxis angewandten Warmbehandlung des Materials meist schließen. Nur für den Fall, daß die Hohlräume mit Oxydhäutchen ausgekleidet sind, erhält sich die schadhafte Stelle bis ans Ende der Behandlung.

[1]) Eine Beschreibung des Verfahrens erscheint demnächst in der Z. f. Metallkunde.

Digitized by Google

Eine völlige Umkristallisation (Rekristallisation) des inhomogenen Gußgefüges kann jedoch dadurch erreicht werden, daß die Gußbarren bzw. Platten vor der eigentlichen Walzbearbeitung einer mechanischen Zwischenbehandlung unterworfen und nachträglich geglüht werden.

Bei Versuchen, die wir ausgeführt haben, ergab z. B. einseitiges, geringes Stauchen (etwa 5—10%) des Gußkörpers und Glühen bei 750° C schon nach 1—2 Stunden eine Rekristallisation mit verhältnismäßig feinem Korn über den Gesamtquerschnitt.

Für den Fall, daß in der Praxis ein Stauchverfahren — vielleicht wegen der Höhe des erforderlichen Preßdrucks — nicht angezeigt erscheint, ließe sich vielleicht dasselbe Ergebnis dadurch erreichen, daß man den erforderlichen kritischen Verformungsdruck durch Vorwalzen bei möglichst niedriger Temperatur in geschlossenem Kaliber erzeugt und daß man sodann glüht.

Möglicherweise läßt sich ein ähnlicher Erfolg auch dann erzielen, wenn die ersten Walzstiche (auch bei den Blechplatten) in geschlossenen Kalibern mit relativ geringer Querschnittabnahme stattfinden, und zwar bei so hohen Walztemperaturen, daß eine durchgreifende Rekristallisation bereits beim Walzen eintritt.

Wofern sich eine Veredlung des Gußkupfers durch derartige Verfahren vor der technischen Verarbeitung nicht vornehmen läßt, sollte man wenigstens die Gußhaut- und die Keimzone, die auch bei einer Warmbehandlung besonders leicht aufzureißen pflegen, durch Behobeln der oberen und unteren Seite der Barren und Platten entfernen.

Daß Gußstücke mit äußerlich schon auffallenden großen Poren und Erstarrungsrissen, die unweigerlich bei der Verarbeitung erheblichen Ausschuß ergeben würden, überhaupt auszuscheiden sind, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.

3. Verarbeitung.

Beim Walzen und der sonstigen technischen Behandlung des Industriekupfers bei den üblichen, verhältnismäßig sehr hohen Temperaturen, werden zwar manche Schäden, die sich durch ein besonders inhomogenes Kristallgefüge oder besonders zahlreiche, große Gasporen bei Kaltbehandlung ergeben, vermieden. Es gibt aber erfahrungsgemäß gleichwohl Rißbildungen, die auf das Zusammentreffen verschiedener schädlicher Momente an einer Stelle zurückzuführen sein dürften. Es kommt hinzu, daß solch inhomogenes Kupfer gegenüber feinkörnigem sich anscheinend durch besonders geringe Kohäsion auszeichnet.

Man sollte daher bestrebt sein, die Verarbeitungsverfahren so zu leiten, daß die Anhäufung innerer Spannungen — die unter Auslösung von Kerbwirkung an Stellen besonderer Inhomogenität zur Rißbildung führen müssen — nach Möglichkeit vermieden wird. Beim Walzen müßte also besonders darauf geachtet werden, daß die Walzenachsen stets parallel zueinander stehen.

Beim Walzen von Blechpaketen (Abb. 51) wird erfahrungsgemäß viel Ausschuß vermieden, wenn die Bleche an den Köpfen wie an den Seiten glatt besäumt sind.

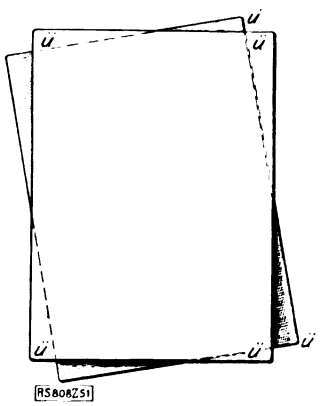


Abb. 51. Schema der Verdrehung von Blechteilen bzw. einzelner Stücke eines Pakets von Blechen infolge einer nicht parallelen Stellung der Walzenachsen. In der Dreh- bzw. Scherfläche herrschen uneinheitliche Spannungen. Die Überlappungsbereiche *ü* ergeben starken Ausschuß.

Diese vorwiegend auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen gewonnenen praktischen Ergebnisse sind ohne Berücksichtigung der besonderen Erfahrungen einzelner Industrien mitgeteilt.

Auch die Wirtschaftlichkeit der vorgeschlagenen Arbeitsverfahren ist grundsätzlich nur in untergeordneterem Maße berücksichtigt; denn sie pflegt zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Unternehmungen verschieden zu sein.

Digitized by Google

Härtebestimmungen und Spannungsmessungen mit Zink-Kupfer-Legierungen.

Von **O. Bauer** und **O. Vollenbruck**[1]).

A. Ältere Härtebestimmungen.

Im Jahre 1909 veröffentlichten Turner und Murray[2]) eine Arbeit über die Brinell- und Shorehärte von reinen Zink-Kupfer-Legierungen. Sie verwandten für ihre Versuche Sandgußproben. Während die Schaulinie für die Härte nach Shore H_S vollständig ist, fehlen für die Brinellhärte H_B die Werte für die Legierungen mit 55 bis 73% Zn. Für beide Schaulinien verläuft nach Abb. 1 der Härteanstieg zunächst von 0 bis 50% allmählich, dann stärker zunehmend. Der Höchstwert liegt bei etwa 60% Zn. Von hier ab sinkt die Härte bis etwa 86% Zn schnell. erreicht bei etwa 91% nochmals einen Höchstwert und fällt dann abermals.

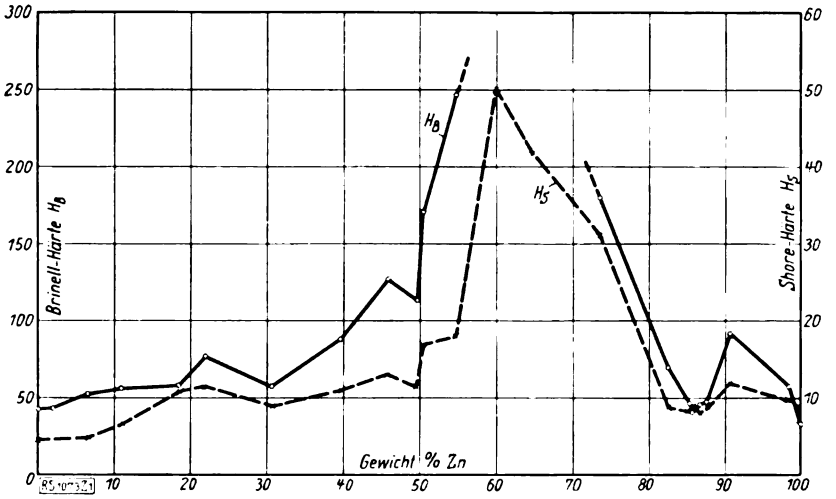


Abb. 1. Die Härte der Zink-Kupfer-Legierungen nach Turner und Murray (Sandgußproben).
—o—o—o— Brinellhärte,
—×—×—·— Shorehärte.

Die nächste eingehendere Arbeit veröffentlichten im Jahre 1918 Johnson und Jones[3]). Sie stellten die Brinell- und Shorehärte von reinen Zink-Kupfer-Legierungen an Gußproben im ausgeglühten, kaltgewalzten und kaltgewalzten und wieder ausgeglühten Zustande fest. Die Untersuchung erstreckte sich nur auf Legierungen von 0 bis etwa 55% Zn. Die Härte wurde an den Boden- und Deckenflächen der Gußproben bestimmt. Von den von Johnson und Jones aufgestellten Härteschaulinien sind in Abb. 2 die Brinell- nnd Shorehärten für Kokillengußproben, die 3 St. bei 600° geglüht wurden, graphisch dargestellt.

Im Jahre 1922 folgte eine Arbeit von Harris[4]). Er bestimmte die Brinellhärte an Sandguß-, Kokillenguß und geglühten Kokillengußproben.

In Abb. 3 sind die Brinellhärten der bei 650° 4 St. lang geglühten Sandgußproben und der Kokillengußproben aufgetragen. Auch diese Untersuchungen erstrecken sich nur auf Legierungen bis zu etwa 50% Zn.

[1]) Original: Z. Metallkund. Bd. 19, S. 86. 1927.
[2]) Turner und Murray: J. Inst. Metals Bd. 2, S. 66. 1909.
[3]) Johnson und Jones; J. Inst. Metals Bd. 17, S. 314. 1922.
[4]) Harris: J. Inst. Metals Bd. 17, S. 330. 1922.

Digitized by Google

Die in den Abb. 1 bis 3 dargestellten Schaulinien weichen im großen und ganzen nur wenig voneinander ab. Sie zeigen zwischen 0 und 50% Zn nur einen schwach ansteigenden Verlauf der Härtezunahme des Kupfers durch Zinkzusatz.

B. Eigene Versuche.

1. Härte der Zink-Kupfer-Legierungen im ausgeglühten Zustand.

Zur Herstellung der Versuchskörper für die Härtebestimmungen verwandten wir Elektrolytkupfer und chemisch reines Stangenzink (Kahlbaum). Zum Einschmelzen in reduzierender Atmosphäre diente ein elektrisch geheizter Ofen. Das Gewicht der einzelnen Schmelzungen betrug durchschnittlich 150 g.

Zwecks Einstellung des Gefügegleichgewichtes wurden die einzelnen Gußproben, je nach der Höhe des Zinkgehaltes, bei verschiedenen Temperaturen ausgeglüht[1]), darauf mikroskopisch auf etwaige undichte Stellen hin untersucht und analysiert.

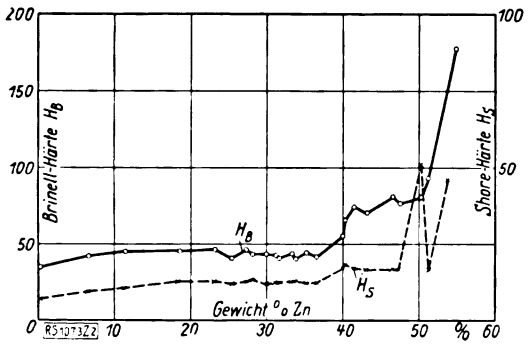


Abb. 2. Die Härte der Kupfer-Zinklegierungen nach Johnson und Jones. Kokillenguß, 3 Std. 600° geglüht.
—o—o—o— Brinellhärte,
—×—×—×— Shorehärte.

Die Härte wurde bei allen Proben an der in Abb. 4 schraffiert gezeichneten Schnittfläche S, in etwa 5 mm Abstand von dem Fuß des Blöckchens, geprüft.

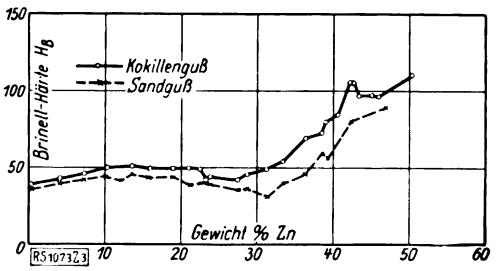


Abb. 3. Härte der Kupfer-Zinklegierungen nach Harris. Sandguß, 4 Std. bei 650° geglüht.

Benutzt wurde eine 5-mm-Kugel (250 kg Belastung und 30 Sek. Druckdauer), nur bei einigen sehr spröden Legierungen verwandten wir eine 2,5-mm-Kugel (62,5 kg Belastung). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Abb. 5 unter Zugrundelegung des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes der Zink-Kupfer-Legierungen aufgetragen.

Aus Tabelle 1 und Abb. 5 geht folgendes hervor:

1. Im Bereich der α-Mischkristalle übt Zink bis zu etwa 35% nur eine kaum merkbare härtende Wirkung auf Kupfer aus. Von etwa 35% Zn bis zur Mischkristallgrenze (39% Zn nach Abb. 5) steigt die Härtekurve deutlich an.

In Abb. 6 ($v = 200$) ist das Kleingefüge der Legierung 11 mit 38,46% Zn wiedergegeben. Das Bild zeigt $\alpha + \beta'$-Gefüge, während nach dem Erstarrungsschaubild (Abb. 5) das Gefüge aus einheitlichen α-Mischkristallen bestehen müßte. Es war also trotz längeren Glühens bei höheren Temperaturen (siehe Tabelle 1) nicht gelungen, das endgültige Gefügegleichgewicht zu erreichen. Hierin mag auch der Grund für das deutliche Ansteigen der Härtekurve von etwa 35% bis zur Sättigungsgrenze der α-Mischkristalle zu suchen sein.

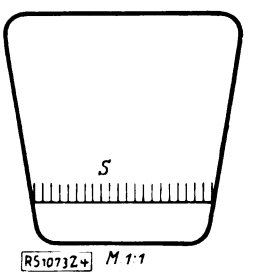


Abb. 4. Blöckchen (Längsschnitt).

2. Im Bereich der $\alpha + \beta'$-Mischkristalle (bis 40% Zn) ist die weitere Härtezunahme nur gering.

[1]) Glühtemperaturen und Glühzeiten sind in Tabelle 1 angegeben.

Digitized by Google

Tabelle 1. Kugeldruckhärte der Zink-Kupfer-Legierungen.

Nr. der Schmelze	Zusammensetzung Cu %	Zusammensetzung Zn %	Kugeldurchmesser in mm	Eindruckkreis d in mm	Kugeldruckhärte (Brinellhärte) kg/mm²	Wärmebehandlung Geglüht:
1	100	—	5	2,136	40,1	
2	90,1	9,9	5	2,552	45,5	
3	82,08	17,92	5	2,654	41,8	
4	75,68	24,32	5	2,586	44,2	2 st bei
5	73,25	26,75	5	2,605	43,5	700°
6	72,71	27,29	5	2,598	43,7	
7	68,70	31,30	5	2,493	47,8	
8	67,65	32,35	5	2,324	55,6	
9	64,22	35,78	5	2,453	49,1	3 st bei 650°
10	63,20	36,80	5	2,173	63,8	und 26 st bei 600°
11	61,54	38,46	5	2,028	74,1	
12	61,40	38,60	5	2,002	75,9	
13	58,78	41,22	5	1,872	87,4	
14	57,90	42,10	5	1,880	87,0	
15	57,27	42,73	5	1,848	89,7	
16	53,51	46,49	5	1,823	93,9	3 st bei 700°,
17	52,46	47,54	5	1,881	93,9	dann
18	52,21	47,79	5	1,822	92,7	2 st bei 500°,
19	51,68	48,32	5	1,758	99,4	dann
20	50,72	49,28	5	1,644	114,6	3 st bei 400°
21	47,98	52,02	5	1,381	163,7	
22	45,26	54,74	5	1,206	233,7	
23	43,47	56,53	5	1,083	268,0	
24	42,02	57,98	2,5	0,511	301,8	
25	41,07	58,93	2,5	0,506	307,8	
26	39,73	60,27	2,5	0,499	316,3	
27	37,96	62,04	2,5	0,510	303,0	
28	34,56	65,44	2,5	0,544	266,0	24 st bei 600°
29	31,23	68,77	2,5	0,553	257,0	
30	29,35	70,65	2,5	0,593	222,9	3 st bei 600°, dann 20 st
31	26,55	73,45	2,5	0,632	196,8	500°, dann 4 st bei 400
32	24,29	75,71	5	1,414	156,0	
33	22,28	77,72	5	1,569	126,2	
34	20,10	79,90	5	1,675	109,8	4 st bei 500°
35	17,96	82,04	5	1,756	99,9	
36	14,57	85,43	5	2,068	71,6	
37	11,14	88,86	5	2,090	69,5	
38	9,18	90,82	5	2,105	68,5	
39	6,28	93,72	5	2,149	65,5	
40	3,65	96,35	5	2,113	67,5	3 st bei 400°
41	2,52	97,48	5	2,139	66,1	
42	1,28	98,72	5	2,247	59,2	
43	1,23	98,77	5	2,296	57,2	
44	—	100	5	2,801	36,8	

3. Im Bereich der reinen β'-Mischkristalle und im $\beta' + \gamma$-Gebiet steigt die Härte stark an und erreicht ihren Höchstwert bei einer der chemischen Verbindung Cu_2Zn_3 entsprechenden Zusammensetzung.

4. Von diesem Höchstwert fällt die Härte bis etwa 87% Zn stark ab, bleibt im Bereich des $\varepsilon + \eta$-Gebietes nahezu konstant und fällt dann schnell bis zur geringen Härte des reinen Zinks ab.

Die Härte des Zinks wird hiernach bereits durch geringe Kupferzusätze deutlich gesteigert, während schon sehr beträchtliche Zinkzusätze erforderlich sind, um die Härte des Kupfers wesentlich zu erhöhen.

2. Härte der Kupfer-Zink-Legierungen nach dem Abschrecken.

Zum Nachweis, ob durch Abschrecken der Legierungen von höheren Temperaturen Härteänderungen hervorgerufen werden, wurden Proben aus verschiedenen Zustandsfeldern bei verschiedenen Temperaturen möglichst schroff in Wasser abgeschreckt.

Die Legierungen mit Zinkgehalten von 58 bis 74% Zn standen nach dem Abschrecken unter so starken Spannungen, daß sie teils bereits im Wasser, teils während des Kugeldruckversuchs zerbröckelten. Bei allen anderen Legierungen ließen sich die Kugeleindrücke ohne Schwierigkeiten durchführen.

In Tabelle 2 sind die Abschrecktemperaturen sowie die gefundenen Härtezahlen zusammengestellt und in Abb. 5 gestrichelt aufgetragen. Aus Tabelle 2 und Abb. 5 geht folgendes hervor:

Im Bereich der α-Mischkristalle ruft das Abschrecken der Schmelzen im Wasser keine wesentliche Härtesteigerung hervor. Das $\alpha + \beta$-Gefüge sowie das reine β der abgeschreckten Proben ist deutlich härter als das

Digitized by Google

entsprechende $\alpha + \beta'$- und β'-Gefüge der ausgeglühten Proben. Die abgeschreckten $\beta + \gamma$-Mischkristalle zeigen gegenüber den ausgeglühten $\beta' + \gamma$-Mischkristallen keine deutlichen Härteunterschiede, während die Schmelzen mit ε- und $\varepsilon + \eta$-Gefüge im abgeschreckten Zustand

Abb. 5. Brinellhärte der Zink-Kupfer-Legierungen.
—o—o—o— ausgeglüht, —×—×—×— abgeschreckt.

zwar stark schwankende, aber im allgemeinen höhere Härtezahlen ergeben als die ausgeglühten Proben. Das reine Zink ist nach dem Abschrecken deutlich härter als das langsam abgekühlte Zink.

C. Spannungsmessungen.

Für die Spannungsmessungen wurden neue Legierungen erschmolzen. Als Bezugselektrode diente die Ostwaldsche Normal-Kalomelelektrode, deren Potential als Nullwert angenommen wurde; als Elektrolyt wurde 1 proz. Kochsalzlösung gewählt, die Messungen wurden stets bei + 18° durchgeführt[1]). Da der Spannungsunterschied zwischen Metall und Elektrolyt vielfach mit der Zeit veränderlich ist, wurden die Spannungen zu verschiedenen Zeiten z gemessen. Die stärksten Veränderungen

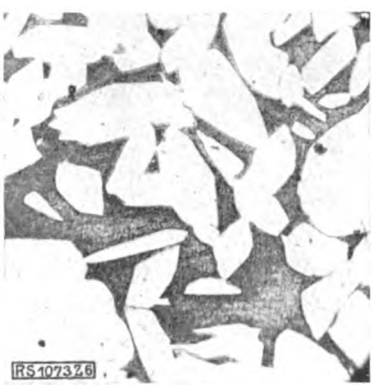


Abb. 6. Kleingefüge der Legierung mit 38,46 % Zn. ε = 200 x linear.

[1]) In der Arbeit „Über das Rosten von Eisen in Berührung mit anderen Metallen und Legierungen" von O. Bauer und O. Vogel: Mitt. Materialpr.-Amt 1918, S. 114, findet sich eine genaue Beschreibung des Verfahrens.

Digitized by Google

traten stets unmittelbar nach dem Eintauchen des Metalls in den Elektrolyten auf, bereits nach 5 St. war bei den meisten Legierungen ein gewisser Beharrungszustand eingetreten. Die letzte Messung wurde nach 120stündigem Verweilen des Metalls in der Natriumchloridlösung durchgeführt. Der Elektrolyt war bei allen diesen Messungen im Ruhezustand. Zum Schluß wurde noch eine Messung durchgeführt, bei der der Elektrolyt bewegt (gerührt) wurde. Wesentliche Unterschiede wurden hierbei nicht beobachtet. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Zahlentafel 2. Kugeldruckhärte der Kupfer-Zink-Legierungen nach dem Abschrecken.

Nr. der Schmelze	Zusammensetzung Cu %	Zusammensetzung Zn %	Kugeldurchmesser in mm	Eindruckkreis in mm	Kugeldruckhärte (Brinellhärte) kg/mm²	Wärmebehandlung Geglüht
45	82,17	17,83	5	2,497	47,6	3 st bei 700° geglüht, dann in Wasser abgeschreckt
46	70,63	29,37	5	2,280	58,0	
47	67,12	32,88	5	2,459	49,2	
48	61,41	38,59	5	2,929	82,1	2 st bei 700° geglüht und in Wasser abgeschreckt
49	59,86	40,14	5	1,712	105,3	
50	57,01	42,99	5	1,622	117,7	
51	52,30	47,70	5	1,625	117,3	
52	44,51	55,49	5	1,233	206,1	
53	42,33	57,67	5	1,091	264,1	2 st bei 600° geglüht und in Wasser abgeschreckt
54	37,05	62,95	zerbröckelt	—	—	
55	31,37	68,63	„	—	—	
56	27,80	72,20	„	—	—	
57	26,66	73,34	„	—	—	
58	25,98	74,02	5	1,268	194,7	1 st bei 650° geglüht und in Wasser abgeschreckt
59	23,39	76,61	5	1,397	159,8	2 st bei 580° geglüht und in Wasser abgeschreckt
60	20,76	79,24	5	1,411	156,8	
61	19,27	80,73	5	1,583	123,6	
62	15,45	84,55	5	1,930	82,2	2 st bei 400° geglüht und in Wasser abgeschreckt
63	12,96	87,04	5	1,785	96,5	
64	11,17	88,83	5	2,122	67,5	
65	7,98	92,02	5	1,870	87,5	2 st bei 350° geglüht und in Wasser abgeschreckt
66	5,11	94,89	5	1,866	87,2	
67	1,28	98,72	5	2,096	69,9	
68	—	100	5	2,317	56,2	

In Abb. 7 sind die Messungen nach $z = 120$ St. zeichnerisch aufgetragen.

Aus Tabelle 3 und Abb. 7 ergibt sich folgendes:

1. Innerhalb des Bereiches der α-Mischkristalle wird mit steigendem Zinkgehalt der Spannungswert nur kaum merklich unedler.

2. Mit dem Auftreten der β'-Phase ändert sich der Spannungswert sprunghaft nach der unedleren Seite hin.

3. Innerhalb des β'- und γ-Gebietes ist ein deutliches Ansteigen des Spannungswertes nach der unedleren Seite hin zu beobachten. Die Verbindung Cu_2Zn_3 mit 60,7% Zink kommt in der Spannungsreihe nicht zum Ausdruck.

4. Mit dem Auftreten der zinkreichen ε-Kristallart ist wiederum ein starker Sprung nach der unedleren Seite hin verbunden.

5. Von 70% Zn steigt die Kurve bis zu dem unedlen Spannungswert des reinen Zinks nur langsam weiter an.

Die Unstetigkeiten in der Spannungskurve Abb. 8 sind auf versuchstechnische Schwierigkeiten zurückzuführen. Sieht man von diesen Zufallswerten ab, so zeigt Abb. 8 den idealen Verlauf der Spannungsreihe der Zink-Kupfer-Legierungen in 1prozentiger Natriumchloridlösung.

Die Kurve weist lediglich beim Auftreten der β'- und ε-Kristallart ausgeprägte Potentialsprünge auf. Rückschlüsse auf etwa vorhandene chemische Verbindungen, wie es z. B. N. Puschin[1]) versucht hat, lassen sich aus Spannungskurven nicht ziehen.

[1]) Puschin, N.: „Das Potential und die chemische Konstitution der Metallegierungen", Z. anorg. Chem. Bd. 56, S. 1. 1908.

Digitized by Google

Tabelle 3. Spannungsmessungen mit Kupfer-Zink-Legierungen.

Nr.	Zusammensetzung Cu %	Zusammensetzung Zn %	Elektrolyt	Spannung gegen Normal-Kalomelelektrode KCl, Hg_2, Cl_2/Hg Volt nach z st: z 0	z 1	z 5	z 24	z 48	z 72	z 120	Elektrolyt bewegt	Beobachtungen während der Messungen
69	100	—	1 proz. Natriumchloridlösung (0,171 g — Äquivalent NaCl in 1 l Lösung)	0,180	0,199	0,203	0,200	0,196	0,189	0,178	0,190	
70	95,26	4,74		0,162	0,221	0,301	0,258	0,206	0,180	0,168	0,168	
71	89,64	10,36		0,188	0,210	0,236	0,231	0,186	0,183	0,189	0,189	
72	85,85	14,15		0,191	0,250	0,353	0,230	0,219	0,201	0,187	0,187	
73	80,88	19,12		0,209	0,251	0,332	0,220	0,208	0,200	0,204	0,201	Die Proben zeigten Anlauffarben
74	75,55	24,45		0,209	0,221	0,291	0,289	0,231	0,215	0,206	0,206	
75	70,22	29,78		0,230	0,315	0,315	0,261	0,261	0,242	0,209	0,223	
76	65,56	34,44		0,200	0,203	0,199	0,206	0,241	0,241	0,200	0,200	
77	59,59	40,21		0,268	0,296	0,302	0,319	0,312	0,302	0,311	0,317	
78	55,17	44,83		0,250	0,291	0,317	0,320	0,319	0,319	0,331	0,340	
79	52,64	47,36		0,257	0,292	0,290	0,329	0,367	0,370	0,399	0,373	
80	50,74	49,26		0,292	0,320	0,350	0,351	0,349	0,349	0,359	0,357	
81	43,04	56,96		0,329	0,326	0,391	0,355	0,359	0,372	0,388	0,388	
82	39,44	60,56		0,286	0,325	0,390	0,371	0,392	0,398	0,401	0,400	Die Proben zeigten Anlauffarben, zugleich traten weiße Ausblühungen auf
83	33,56	66,44		0,481	0,391	0,377	0,390	0,401	0,403	0,410	0,410	
84	28,86	71,14		0,928	1,000	0,952	0,958	0,953	0,953	0,953	0,953	
85	23,85	76,15		0,942	0,929	0,946	0,346	0,997	0,994	0,994	0,994	
86	20,03	79,97		0,959	0,987	1,004	1,002	1,002	1,001	0,999	0,999	
87	14,46	85,54		0,967	0,958	1,012	1,011	1,011	1,011	1,011	1,007	
88	9,34	90,66		1,003	1,008	1,009	0,997	0,994	0,993	0,997	0,997	
89	4,52	95,48		1,003	1,010	1,028	1,020	1,026	1,026	1,026	1,026	
90	—	100		1,020	1,043	1,051	1,054	1,048	1,048	1,043	1,043	

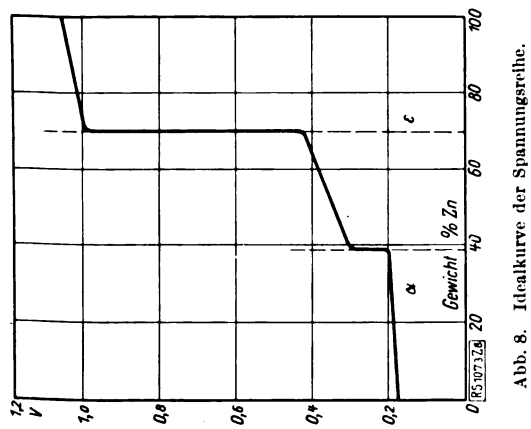


Abb. 8. Idealkurve der Spannungsreihe.

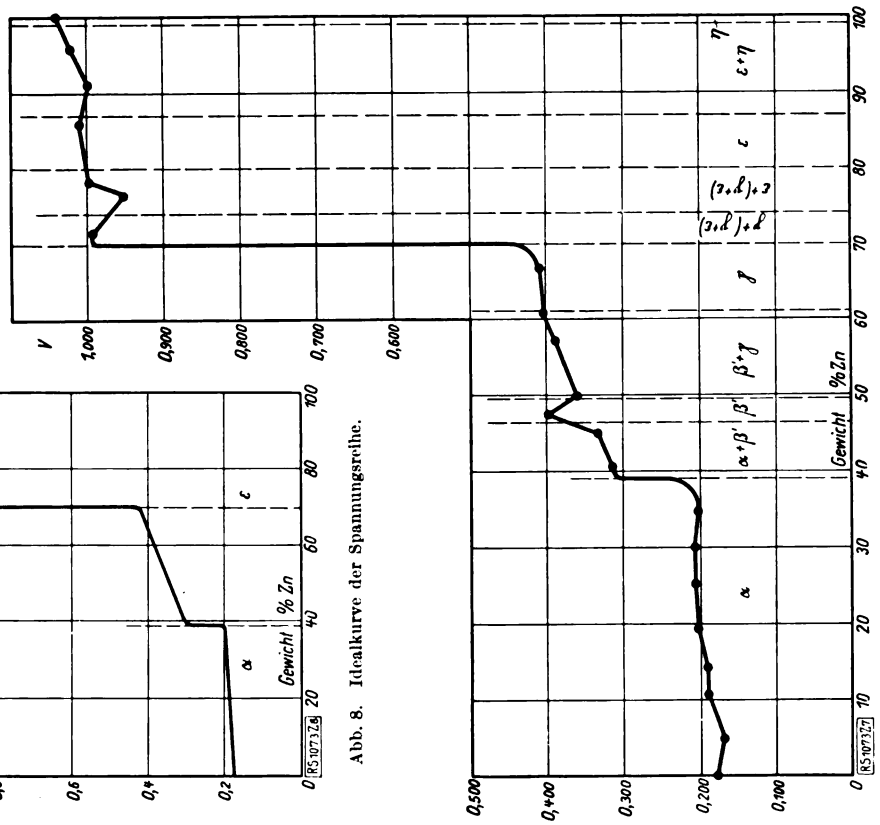


Abb. 7. Spannungsunterschiede gegen Normalelektrode nach 120 Stunden.

Digitized by Google

Einige Beobachtungen an Aluminium und Aluminiumlegierungen.

Von G. Sachs[1]).

Temperaturänderungen können bei Legierungen im festen Zustande sowohl mit chemischen Veränderungen der Kristallarten als auch mit physikalischen Veränderungen des Gefüges verbunden sein. Der Nachweis geringer Mengen einer Kristallart ist schwer zu erbringen, nicht nur mit Hilfe eines Mikroskops, sondern auch röntgenographisch. Dagegen geben besonders Röntgenuntersuchungen vielfach von Veränderungen im Zustand und der Anordnung von Kristallkörnern wertvolle und eindeutig beschreibbare Aufschlüsse[2]). Es mögen daher hier einige Beobachtungen über Gefügeänderungen bei der Veredelung von Aluminiumlegierungen und über den Zusammenhang zwischen Rekristallisation und Gefügezustand mitgeteilt werden.

Gefügeänderungen bei der Veredelung von Aluminiumlegierungen.

1. Über den Einfluß des Veredelungsvorganges auf den Zustand und die Anordnung der Kristalle in einer Aluminiumlegierung liegen bisher anscheinend keine Beobachtungen vor. Der Grund hierfür dürfte, wie die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen, darin liegen, daß weder Abschrecken und Anlassen, noch nachträgliches Glühen irgendwelche nachweisbare Wirkung auf das Kristallkorn ausüben.

Debye-Scherrer-Aufnahmen an Duraluminblech (Marke 681 B $^1/_3$)[3]), von denen einige in Abb. 1 und 2 wiedergegeben sind, zeigten keinen nachweislichen Unterschied zwischen den Bil-

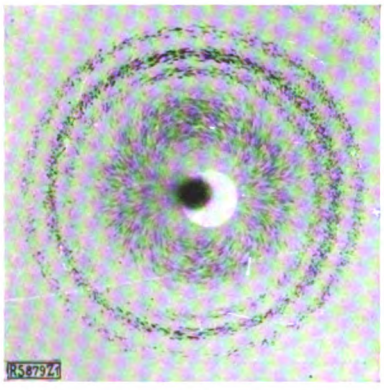


Abb. 1. Debye-Scherrer-Aufnahme von Duraluminblech. 1 St. nach dem Abschrecken von 550° C.

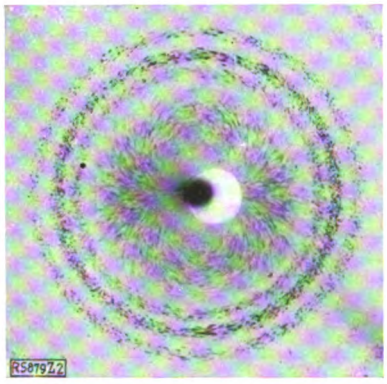


Abb. 2. Debye-Scherrer-Aufnahme von Duraluminblech. 6 Tage nach dem Abschrecken von 550° C.

Abb. 3. Debye-Scherrer-Aufnahme gewalztem Duraluminblech.

dern geglühten und veredelten Materials. In allen Aufnahmen sind die einzelnen Interferenzkreise in scharfe Pünktchen aufgeteilt als Zeichen dafür, daß die einzelnen Kristalle der Proben in allen Fällen ein verhältnismäßig glattes Kristallgitter haben. Demgegenüber zeigt die Aufnahme eines gewalzten Bleches in Abb. 3 an der stetigen Schwärzung der Interferenzkreise, daß die Teile der einzelnen Kristalle das Röntgenbild verschieden zurückwerfen, d. h. verkrümmt sind.

Kreise, die einer anderen Kristallart als Aluminium zugehören, sind in keiner Aufnahme zu erkennen. Röntgenaufnahmen der Art, wie sie hier vorliegen, sind zu wenig empfindlich, um geringe Mengen einer etwa vorhandenen zweiten Kristallart erscheinen zu lassen.

[1]) Original: Z. Metallkunde Bd. 18, S. 209. 1926.

[2]) Vgl. G. Sachs und E. Schiebold: Z. d. V. D. I. Bd. 68, S. 1557—1561, 1601—1604. 1925; Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 400—402. 1925.

[3]) Das Material ist mir freundlicherweise von den Dürener Metallwerken zur Verfügung gestellt worden.

Digitized by Google

2. Zur Sicherstellung des Befundes, daß die Veredelung keine Veränderung der Kristallinterferenzen zur Folge hat, wurden einige Laue-Aufnahmen an Kristallen von veredelbaren Aluminiumlegierungen vorgenommen. Einzelne Kristalle standen in Form von Preßstücken zur Verfügung, die offenbar infolge kritischer Behandlung (schwache Kaltverformung durch Nachrichten und nachträgliches Glühen) in den Randzonen sehr grobkörnig geworden waren. Das grobe Korn der in Abb. 4 wiedergegebenen Stange führte zum Aufreißen der Kristalle (Abb. 4a) bei weiterer Verformung. Die innere Zone ist fein geblieben, weil hier augenscheinlich die Verformung zu gering war, um eine Rekristallisation einzuleiten. Die Verteilung der Schlackeneinschlüsse ist ohne Einfluß auf den Rekristallisationsvorgang.

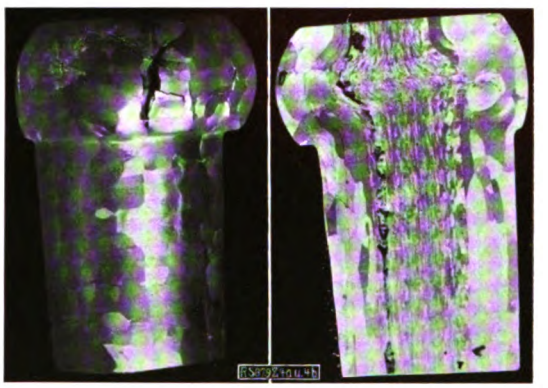


Abb. 4a und b. Ansicht und Längsschnitt durch ein Preßstück aus einer veredelbaren Aluminiumlegierung mit grobkörniger Randschicht. $^6/_{10}$ nat. Größe.

Von einer Preßstange aus Aludur, die in den Randschichten aus einzelnen Kristallen bestand, wurde eine Scheibe von 1 mm Dicke entnommen. Abb. 5a und b zeigen die Scheibe in verschiedener Beleuchtung. Diejenigen Kristalle, von denen eine Würfelfläche des Kristallgitters das Licht in die photographische Kamera hineinreflektiert, erscheinen ganz hell, die übrigen je nach ihrer Orientierung zur Lichtquelle mehr oder weniger dunkel[1]). Im Bilde erkennt man auch, daß einige Kristalle nicht ganz sauber sind, insofern als noch einige kleine Kristalle übriggeblieben sind.

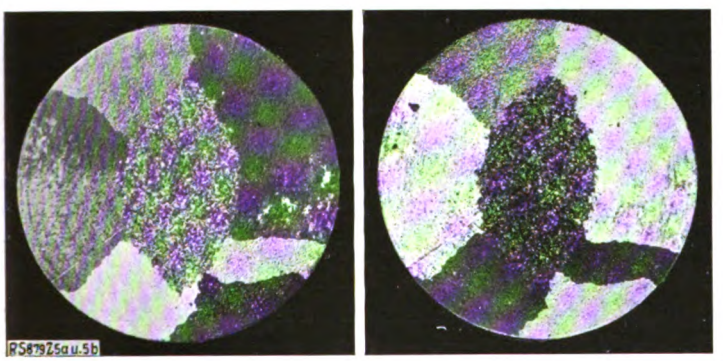


Abb. 5a und b. Querschnitt durch einen Aludur-Preßstab mit grobkörniger Randzone bei verschiedener Beleuchtung.
(2,4 × vergr.)

Die Laue-Aufnahmen der einzelnen Kristalle unveredelt (gegl. 300°, $^1/_2$ St.) und veredelt (abgeschreckt von 500°, angelassen 100°, $^1/_2$ St.) zeigen entsprechend Abb. 6 und 7 wieder keinen wesentlichen Unterschied. Das Gitter ist in beiden Fällen ziemlich sauber. Höchstens einige eigenartige Aufspaltungen der Flecke, die auf geringe Orientierungsunterschiede innerhalb des Kristalls hinweisen, sind vielleicht beim veredelten Kristall ein wenig ausgesprochener als beim unveredelten. Im Gegensatz zum veredelten Kristall würde ein gedrückter Kristall die kennzeichnende Veränderung des Laue-Bildes zeigen, die als Verkrümmung von Kristallteilen zu deuten ist (vgl. Abb. 10 und 11).

3. Hingegen ist, wie Abb. 8 zeigt, die Härte $H_{2,5/15,6}$ (Kugel-Drm. = 2,5 mm, Belastung = 15,6 kg) der Aludurkristalle durch die Veredelung von 25 (25,4; 24,9; 24,0; 25,8) auf 47 (48,2; 46,4; 44,9; 48,5) Härteeinheiten gestiegen. Die einzelnen Härteeindrücke sind meistens viereckig abgerundet; bei dem Kristall links oben im Bilde ist der Eindruck anscheinend sechseckig.

[1]) Vgl. G. Sachs: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 299—300. 1925.

Digitized by Google

Der Sitz der Veredelung liegt also im einzelnen Kristall.

4. Beim Ätzen mit Flußsäure-Salzsäure erwies sich der geglühte Kristall als wesentlich schlechter ätzbar als der veredelte. Während beim veredelten der helle Glanz leicht zu erreichen war, überzog sich der geglühte stets mit einer schwarzen Schicht. Allgemein läßt sich nur solches Aluminium gut mit Flußsäure-Salzsäure ätzen, das verhältnismäßig rein ist. Schon handelsübliches Aluminium mit einem Aluminiumgehalt unter 99% kann nicht mehr hochglänzend geätzt werden.

Abb. 6. Laue-Aufnahme eines geglühten Aludurkristalls.

Abb. 7. Laue-Aufnahme eines veredelten Aludurkristalls.

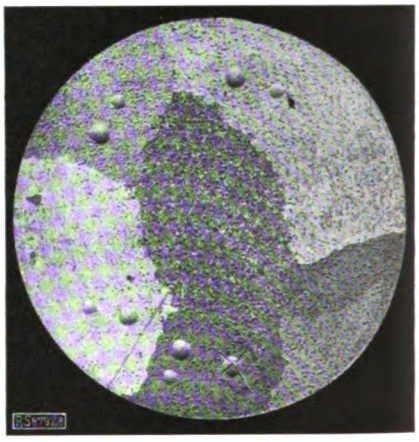


Abb. 8. Querschnitt durch eine Preßstange von Aludur mit Härteeindrücken auf den einzelnen Kristallen. Größere Eindrücke vor dem Veredeln, kleine Eindrücke nach dem Veredeln. 3 × vergr.

Aus den Ätzversuchen an Aludur wäre danach zu schließen, daß das veredelte Material im chemischen Sinne reiner als das unveredelte ist; das hieße aber, daß die Ausscheidung der Kristallart aus dem Zustand der übersättigten festen Lösung, welcher Vorgang allgemein für den Veredelungseffekt verantwortlich gemacht wird, noch nicht oder nur unvollkommen stattgefunden hat.

Rekristallisation und innere Spannungen.

5. Gitterverkrümmungen oder (was nahezu auf dasselbe herauskommt) ungleichmäßige innere Spannungen verändern das Laue-Bild eines Kristalls in der kennzeichnenden Weise, wie es von Verformungsvorgängen (Dehnen, Torsion Abb. 9—11) her bekannt ist. Hat das Laue-Bild eines Kristalls ein solches Aussehen, so tritt in der Regel bei Erwärmung Zerfall des Kristallgitters in neue in sich gleich orientierte Bereiche — die Rekristallisation — ein.

An den im ersten Abschnitt beschriebenen Beobachtungen der Aluminiumlegierungen erscheint vor allem die Abwesenheit von Gitterverkrümmungen nach dem Veredelungsvorgang, sowie das Fehlen einer Rekristallisation bei nachträglichem Glühen bemerkenswert.

Es besteht also zwischen der Verkrümmung des Gitters (bzw. der Anwesenheit innerer Spannungen) und der Rekristallisationsfähigkeit eine gewisse — wenn auch in diesem Falle negative — Beziehung.

Dagegen ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Härteänderung und irgendeiner anderen Erscheinung bei der Veredelung nicht nachzuweisen.

6. An den verdrillten Aluminiumkristallen ist eine noch weiter gehende Beziehung zwischen Rekristallisationsfähigkeit und Gitterverkrümmungen schon früher beobachtet, aber nicht gedeutet worden[1]).

[1]) Die folgenden Versuche hat schon J. Czochralski: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 1—11. 1925 beschrieben. Sein Ausgangskristall scheint jedoch vorgeformt gewesen zu sein, wodurch sich sein abweichender Befund erklärt. Die im folgenden beschriebenen Versuche sind gemeinsam mit E. Schiebold, Leipzig, durchgeführt worden.

Digitized by Google

Das Röntgenbild, Abb. 9, eines einwandfreien Aluminiumkristalls erleidet durch Verdrillung entsprechend Abb. 10 besonders starke Veränderungen. Durch Rückdrillung werden diese Veränderungen, wie Abb. 11 zeigt, teilweise wieder rückgängig gemacht. Dies erklärt sich dadurch, daß ja Verdrillung eine äußerliche Verdrehung von Kristallteilen gegeneinander darstellt, die durch Rückdrillung zum größten Teil (aber nicht vollständig) wieder rückgängig gemacht wird. Die Flecken im Bild des zurückgedrillten Kristalls, Abb. 11, deuten aber immer noch auf recht erhebliche Gitterverkrümmungen (innere Spannungen) hin, da sie gegenüber dem Ausgangszustand verbreitert und aufgespalten sind.

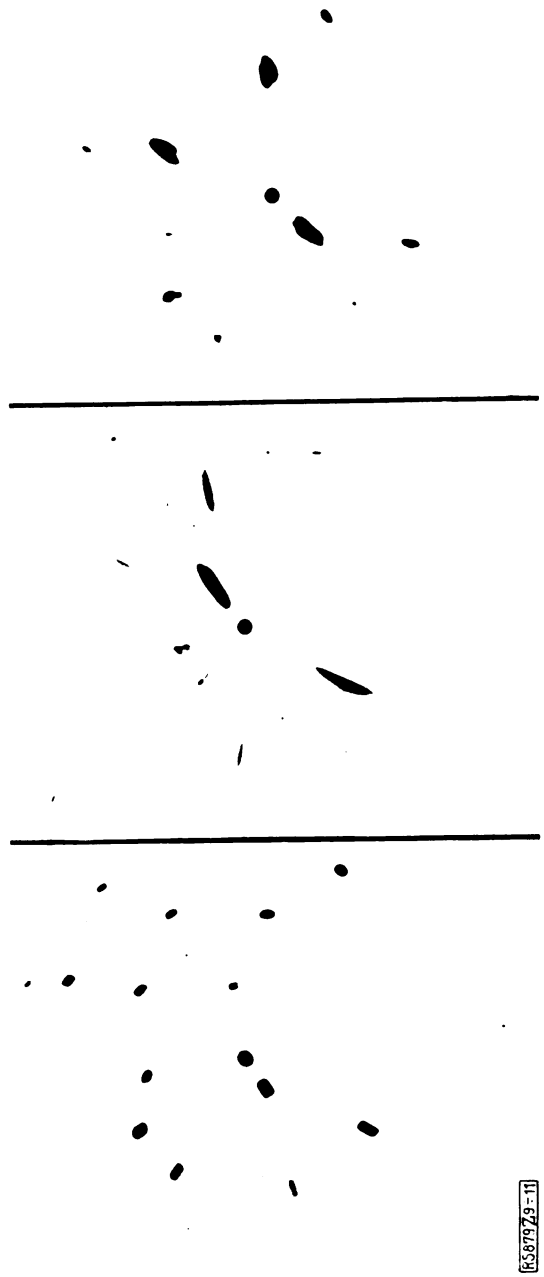


Abb. 9 bis 11. Laue-Aufnahmen von verdrillten Aluminiumkristallen.

Abb. 9. Ausgang-zustand.

Abb. 10. Um eine Umdrehung einseitig verdrillt. Starke Auszerrung der Interferenzpunkte.

Abb. 11. Um je eine Umdrehung in beiden Richtungen verdrillt. Die Auszerrung der Interferenzpunkte ist trotz stärkerer Verfestigung geringer als in Abb. 10.

Der zurückgedrillte Kristall hat nun auch ein geringeres Rekristallisationsvermögen, d. h. er rekristallisiert erst bei höheren Temperaturen, als der einseitig verdrillte. Das Rekristallisationsbestreben ist also dort größer, wo auch das Gitter dem äußeren Eindrucke nach stärkere Verkrümmungen aufweist. Die gleiche Feststellung ist schon früher[1]) an gedehnten Zinkkristallen[2]) gemacht worden.

Dies ist der Fall, obwohl, wie Abb. 12 zeigt, die Rückdrillung eine zusätzliche mechanische Verfestigung, eine Härtesteigerung, bewirkt. Abb. 12 läßt erkennen, daß der Wiederstand eines Aluminiumkristalls beim Verdrillen stark ansteigt und bei plastischer Rückdrillung (im Gegensatz zu Kristallhaufwerkproben)[3]) weiter ansteigt. Zwischen den mechanischen Wirkungen und den Gefügeänderungen eines Verformungsvorganges besteht also auch keine nachweisliche engere Beziehung.

[1]) G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, Leipzig 1925.

[2]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid: Z. f. Phys. Bd. 12, S. 58—116. 1922; vgl. Ergebn. Exakt. Naturwiss. Bd. 2, S. 177—245. 1923.

[3]) P. Ludwik und R. Scheu: Z. d. V. D. I. Bd. 67, S. 122—126. 1923; Z. f. Metallk. Bd. 15, S. 68—73. 1923.

Digitized by Google

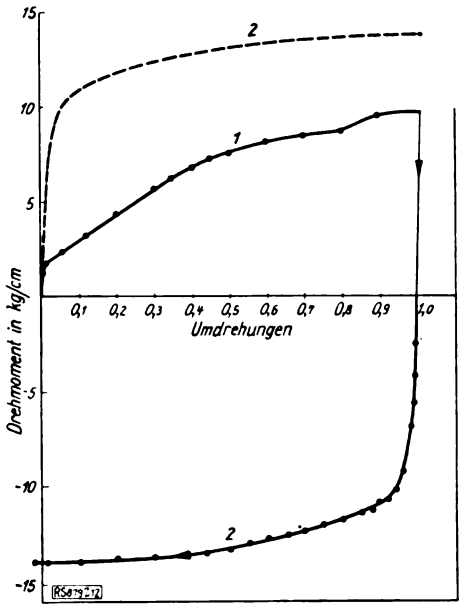


Abb. 12. Verdrillungskurven eines Aluminiumkristalls (l = 70 mm, d = 4,87 mm). (Vgl. S. 212.)

7. Nach diesen Versuchen kann wohl als sehr wahrscheinlich angenommen werden, daß zwischen Gitterverkrümmungen oder inneren Spannungen und dem Vorgang der Rekristallisation allgemein ein enger Zusammenhang vorhanden ist[1]). Die Veränderung der mechanischen Eigenschaften kann dagegen bisher weder bei Härtesteigerung mit etwaigen Gitterverkrümmungen[2]) noch bei Härteverminderung mit etwaigen Rekristallisationsvorgängen[3]) in eine eindeutige Beziehung gebracht werden.

Frl. Ch. Zierold sei für die Herstellung der Aufnahmen und Hrn. Böhme für die Ausführung der Härteproben gedankt. Die Arbeit ist mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt, der ich hierfür besonders zu Danke verpflichtet bin.

Die Eigenschaften des Scleronmetalls.

Von **O. Bauer** und **O. Vollenbruck.**

In den letzten Jahren sind verschiedene neue, veredelbare Aluminiumlegierungen aufgetaucht, die neben dem altbekannten und bewährten Duralumin weitgehende Verwendungsmöglichkeiten besitzen, deren Einführung in die Praxis lediglich die Unkenntnis ihrer Eigenschaften hinderlich ist.

Zu diesen neuen Legierungen gehört auch das Scleronmetall[4]). Einer von uns hatte Gelegenheit, die Herstellung des Scleronmetalls im laufenden Betrieb des Heddernheimer Kupferwerks zu beobachten und an Ort und Stelle Proben für die Untersuchung zu entnehmen.

Entnommen wurden 2 Gußblöcke, die nachfolgend mit „1" und „2" bezeichnet werden sollen.

Die Blöcke waren in der im laufenden Betrieb üblichen Art gegossen. Block „2" (Gießtemperatur 750°, Temperatur der Kokille 280°) wurde während der Erstarrung „gerüttelt". Block „1" (Gießtemperatur 755°, Temperatur der Kokille 245°) war nicht gerüttelt worden.

Zur Verhinderung der Lunkerbildung wurde bei beiden Blöcken während der Erstarrung etwas überhitzte Legierung (auf etwa 850° überhitzt) nachgegossen. Die Blöcke hatten einen Durchmesser von 178 mm bei 720 mm Höhe; sie wurden gestempelt und der Länge nach durchgeschnitten.

Für die Herstellung der Fertigerzeugnisse (gepreßte Rundstangen) wurden aus dem laufenden Betrieb zwei bereits früher gegossene Blöcke Nr. 264 und Nr. 278 willkürlich herausgegriffen.

Aus dem Block Nr. 264 wurde Rundstangenmaterial von 39 mm Durchmesser und aus dem Block Nr. 278 Rundstangenmaterial von 21 mm Durchmesser gepreßt. Der Preßvorgang war der im laufenden Betrieb übliche.

[1]) G. Masing: Z. f. Metallk. Bd. 12, S. 457—498. 1920. G. Sachs: Mech. Technologie S. 219.
[2]) G. Sachs und G. Fiek: Der Zugversuch, Leipzig 1926, S. 105.
[3]) G. Sachs: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 399—402. 1925.
[4]) Hergestellt von der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A. G., Frankfurt a. M.

Digitized by Google

Die Blöcke werden hierzu nach Abschneiden des Eingusses zur Hälfte durchgeschnitten (s. Abb. 1 und 2) und im Anwärmeofen auf Preßtemperatur gebracht. Die Preßtemperatur betrug bei Block Nr. 264 (aus dem das Stangenmaterial von 39 mm Durchmesser gepreßt wurde) etwa 450° und beim Block Nr. 278 (Stangenmaterial von 21 mm Durchmesser) etwa 465°.

Aus Block Nr. 264 wurde aus jeder Blockhälfte je eine Stange (39 mm ∅) gepreßt, während aus Block Nr. 278 aus jeder Blockhälfte vier Stangen (21 mm ∅) gepreßt wurden. Die Stangen wurden zur Hälfte durchgeschnitten und mit der entsprechenden Blocknummer gestempelt.

Das „Veredeln" der gepreßten Stangen geschah in üblicher Weise. Hierbei werden die Stangen etwa 2 Stunden lang im Salzbad bei etwa 470° erwärmt und dann im Wasser abgeschreckt. Von dem Stangenmaterial 29 mm Durchmesser (Block Nr. 264) gelangten beide Stangen (je eine aus dem Kopf und aus dem Fuß des Blockes) und von dem Stangenmaterial 21 mm Durchmesser (Block Nr. 278) je zwei Stangen aus dem Kopf und aus dem Fuß des Blockes zur Untersuchung.

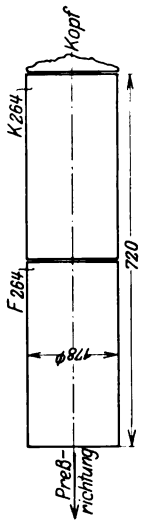


Abb. 1.
Block 264.

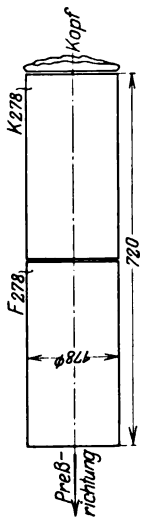


Abb. 2.
Block 278.

Chemische und metallographische Untersuchungen der Gußblöcke.

Das Durchschneiden der beiden Blöcke „1" und „2" (Längsschnitte) erfolgte nach Maßgabe der nebenstehenden Abb. 3. Die schraffiert gezeichnete Schnittfläche entsprach genau dem halben Blockquerschnitt.

Die Schnittflächen wurden geschliffen, poliert und mit Natronlauge und Salpetersäure geätzt. In den Abb. 4 und 5 sind die geätzten Schliffflächen aus Block „2" in etwa $^1/_3$ der natürlichen Größe photographisch wiedergegeben. Die Schliffflächen aus Block „1" ergaben sehr ähnliche Bilder.

Lunkerbildung ist nicht vorhanden, beide Blöcke zeigen jedoch zahlreiche, ziemlich gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilte kleine Poren.

Ein Unterschied zwischen dem „nicht gerüttelten" Block „1" und dem „gerüttelten" Block „2" ist bezüglich der Porenbildung nicht zu erkennen.

An der der „Eingußseite" gegenüberliegenden Seite, ebenso auch an den Fußenden, waren bei beiden Blöcken primäre, von der Erstarrung herrührende Kristallbildungen senkrecht zu den Blockwandungen erkennbar. An der Eingußseite waren sie nicht vorhanden.

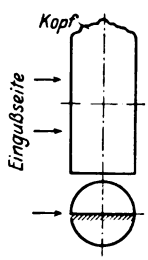


Abb. 3.

In den mittleren Teilen beider Blöcke sind ferner nach Ätzung dunkler erscheinende Flecken erkennbar. Diese Flecken liegen nicht genau in der Blockmitte (Längsachse), sondern etwas nach der Eingußseite verschoben. Sie entsprechen Stellen im Material, die durch die angewendeten Ätzmittel etwas stärker angegriffen und aufgerauht wurden und infolgedessen das Licht anders reflektierten als die weniger aufgerauhten Stellen.

Deutliche Gefügeunterschiede konnten in den aufgerauhten Stellen gegenüber den weniger aufgerauhten nicht festgestellt werden.

Zur Feststellung etwaiger Seigerung wurden nach Maßgabe der Abb. 6 aus dem Block „2" bei

A_1 bis A_6 in der Nähe des Kopfes des Blockes,
C_1 „ C_6 aus dem mittleren Teil des Blockes,
F_1 „ F_6 in der Nähe des Fußes des Blockes.

Digitized by Google

Analysenspäne entnommen. Die Analyse erstreckte sich auf die Bestimmung der Gehalte an Kupfer, Zink und Mangan. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt:

4450

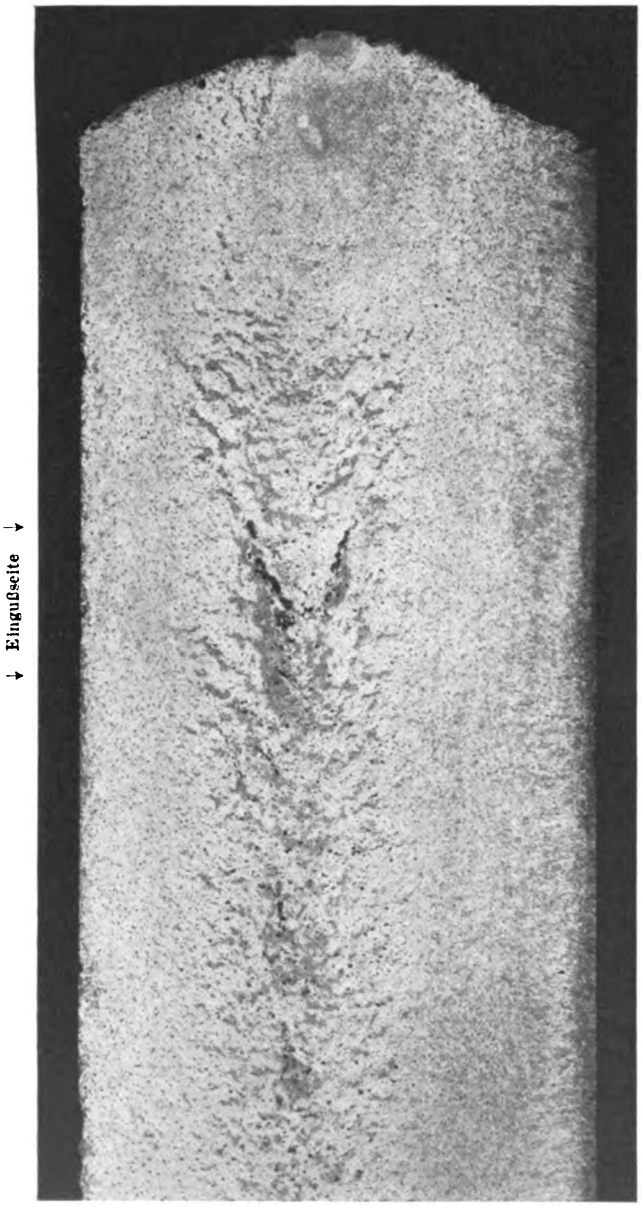


Abb. 4. Block „2": Oberer Teil.

4451

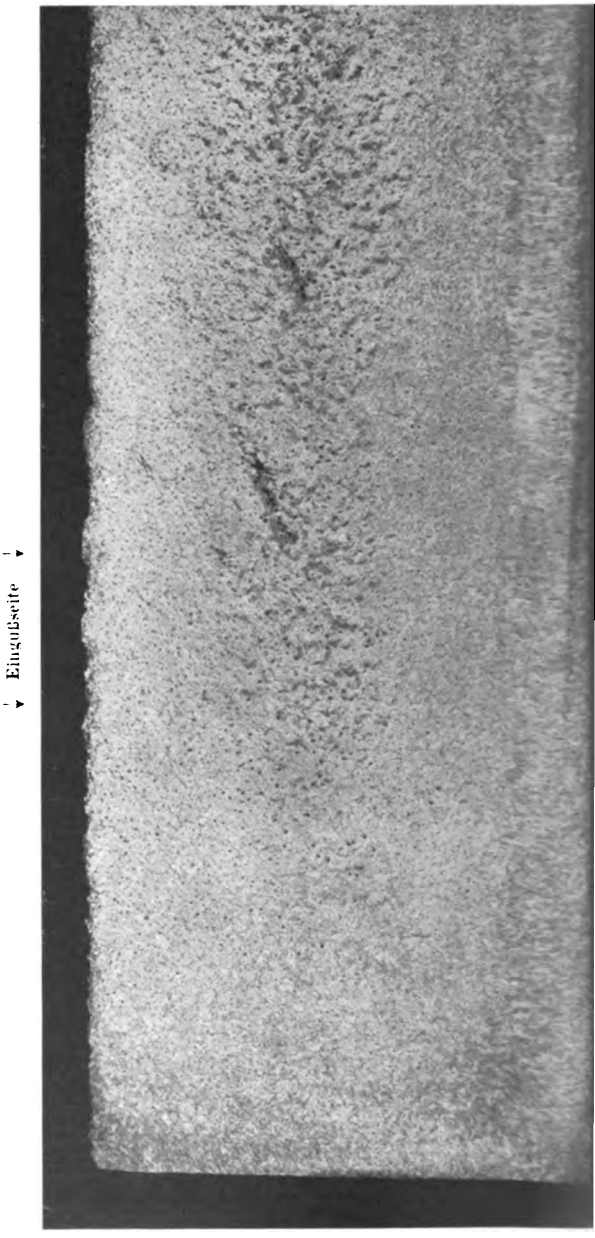


Abb. 5. Block „2": Unterer Teil.

Digitized by Google

Tabelle 1. Block „2". Bestimmung von Kupfer, Zink und Mangan aus verschiedenen Teilen des Blockquerschnittes.

	In der Nähe des Kopfes des Blockes					
	A_1 %	A_2 %	A_3 %	A_4 %	A_5 %	A_6 %
Kupfer .	2,89	2,87	2,42	2,73	2,99	3,18
Zink . .	10,99	—	10,18	—	—	—
Mangan	0,73	—	0,70	—	—	—

	Aus dem mittleren Teil des Blockes					
	C_1 %	C_2 %	C_3 %	C_4 %	C_5 %	C_6 %
Kupfer .	3,10	2,82	2,91	2,85	2,91	3,13
Zink . .	11,48	—	11,41	—	—	—
Mangan	0,78	—	0,72	—	—	—

	In der Nähe des Fußes des Blockes bei					
	F_1 %	F_2 %	F_3 %	F_4 %	F_5 %	F_6 %
Kupfer .	3,11	3,03	3,02	2,97	2,95	3,05
Zink . .	11,57	—	11,38	—	—	—
Mangan	0,66	—	0,69	—	—	—

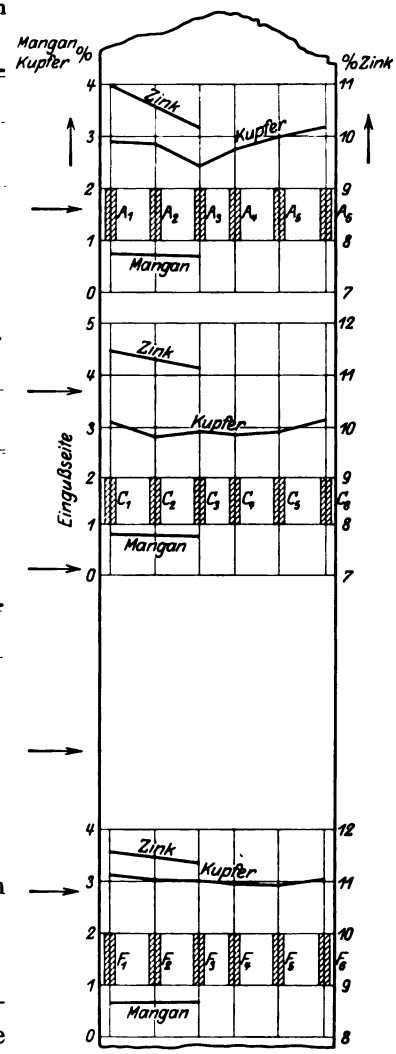


Abb. 6. Gußblock „2".

In Abb. 6 sind die Ergebnisse der Analysen zeichnerisch aufgetragen.

Aus Tabelle 1 und Abb. 6 geht folgendes hervor:

1. Das Scleron neigt, wie die meisten Aluminiumlegierungen, zur „umgekehrten" Blockseigerung[1]), das heißt: Die Zusatzmetalle zum Aluminium (Zink, Kupfer, Mangan) finden sich vorwiegend in den Randschichten angereichert und nehmen mehr nach der Mitte zu ab (s. Abb. 6).

2. Im allgemeinen ist jedoch die Seigerung nicht erheblich. Am ausgesprochensten tritt sie beim Zink und Kupfer, und zwar vorwiegend im oberen Teil des Blockes auf. Das Mangan ist nur sehr wenig geseigert.

Untersuchung der gepreßten und veredelten Rundstangen.

Aus Abb. 7 und 8 ist zu ersehen, aus welchen Teilen der Blöcke (Kopfteil *K* oder Fußende *F*) die einzelnen für die Untersuchung bestimmten Stangen stammen.

[1]) Über „umgekehrte" und „normale" Blockseigerung siehe Ledebur-Bauer: Die Legierungen. VI. Auflage, S. 144. Berlin: M. Krayn 1924.

Digitized by Google

Zur Feststellung, ob das Stangenmaterial an den Enden frei von gröberen Fehlstellen (oxydische Einschlüsse, Blasenhohlräume usw.) war, wurden die Stangen bei B_1 bis B_5 und B_a bis B_n (s. Abb. 7 und 8) bis zu $^1/_3$ ihres Querschnittes eingesägt und die etwa 100 mm langen Abschnitte durch Hammerschläge abgeschlagen. Die Bruchflächen wurden auf Fehlstellen

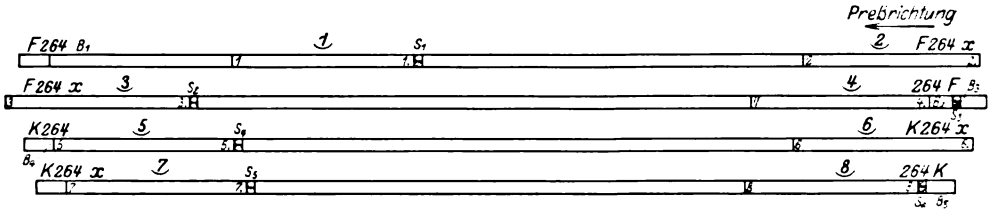


Abb. 7. Aus Block 264.

untersucht. Nur bei Abschnitt B_1 war auf der Bruchfläche eine dunkler gefärbte Stelle zu erkennen, schon der nächste Abschnitt zeigte, wie auch alle übrigen Abschnitte, völlig gesun des Bruchgefüge.

Für die metallographische Untersuchung wurden nunmehr bei S_1 bis S_6 und S_a bis S_h (s. Abb. 7 und 8) Quer- und Längsschliffe entnommen. Die in den Abb. 7 und 8 schraffiert

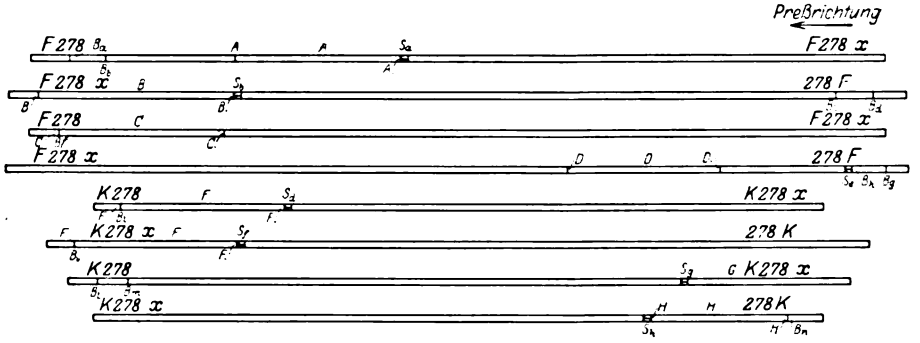


Abb. 8. Aus Block 278.

gezeichneten Schnittflächen[1]) wurden geschliffen, poliert und geätzt. Die Untersuchung des Kleingefüges ergab folgendes:

Querschliffe: In der aus Aluminium-Zink-Mischkristallen bestehenden Grundmasse lagen kleine, rundliche Kristalliten einer Kupfer-Aluminium-Verbindung (vermutlich $CuAl_2$). Die Verteilung dieser Kristalliten war über den ganzen Querschnitt der Schliffe ziemlich gleichmäßig, nur ganz vereinzelt waren kleine Anhäufungen zu erkennen.

Längsschliffe: Die Längsschliffe zeigten den gleichen Gefügeaufbau wie die Querschliffe, nur waren hier die Aluminium-Kupferkristalliten ($CuAl_2$) vielfach streifenförmig, der Längsrichtung der Preßstangen folgend, angeordnet.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Gefügeuntersuchung der Längsschliffe übersichtlich zusammengestellt.

[1]) Zuerst erfolgte die Untersuchung der Querschliffe, nach Abschluß der Untersuchung wurde aus den Querschliffen Längsschliffe entnommen.

Digitized by Google

Tabelle 2. Gefügeuntersuchung der Längsschliffe.

Längsschliff	Gefüge	Abb.	Lineare Vergrößerung
S_1 Rand	Am Rand waren die $CuAl_2$-Einschlüsse mehr rundlich und vereinzelt	9	200
S_1 Mitte	In der Mitte treten sie mehr zusammengeballt auf	10	200
S_2	Die $CuAl_2$-Einschlüsse traten zeilenförmig angeordnet auf. Zwischen Rand und Mitte keine wesentlichen Unterschiede	11	200
S_3	Die $CuAl_2$-Einschlüsse traten in sehr schmalen Zeilen auf. Zwischen Rand und Mitte keine Unterschiede	12	200
S_4	Die $CuAl_2$-Einschlüsse waren ziemlich grobkörnig. Der zeilenartige Aufbau war am Rand und in der Mitte des Schliffes der gleiche	13	200
S_5	Das Gefüge ähnelt sehr dem Gefüge des Schliffes S_2	14	200
S_6	Ähnlich wie in Schliff S_3	—	—
S_a	Der Schliff zeigte an den beiden Seitenrändern etwas verschiedenen Aufbau des Gefüges. An Seite 1 waren die $CuAl_2$-Einschlüsse zum Teil gröber ausgebildet als an Seite 2	15 16	200 200
S_b	Gefüge sehr ähnlich wie im Schliff S_a	—	—
S_c	Gefüge sehr ähnlich wie im Schliff S_a, anscheinend sind nur etwas mehr $CuAl_2$-Einschlüsse vorhanden	—	—
S_d	Der Schliff zeigt über den ganzen Querschnitt gleichen Gefügeaufbau	17	200
S_f	Gefüge sehr ähnlich wie im Schliff S_a	—	—
S_g	Am Rand des Schliffes vereinzelte Einschlüsse von $CuAl_2$. Mehr nach der Mitte zu waren die $CuAl_2$-Einschlüsse zahlreicher und mehr zeilenförmig angeordnet	18 19	200 200
S_h	Die $CuAl_2$-Einschlüsse treten vielfach zusammengeballt auf	20	200

Vom Guß der Blöcke herrührende Fehler, wie z. B. nicht zusammengeschweißte Poren, oxydische Einschlüsse usw. waren in keinem der untersuchten Schliffe feststellbar. Die beobachteten kleinen Gefügeverschiedenheiten zwischen dem Gefüge der verschiedenen Stangen und innerhalb ein und desselben Querschnittes sind nicht erheblich, jedenfalls überschreiten sie nicht das Maß dessen, wie man es in Legierungen mit heterogenem Gefügeaufbau vielfach findet.

Es ist nicht anzunehmen, daß hierdurch die Festigkeitseigenschaften in irgendeiner Weise ungünstig beeinflußt werden könnten.

Chemische Analyse und Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Für die chemische Gesamtanalyse wurden aus einer 39-mm-Stange (Block 264) Analysenspäne durch Hobeln über den ganzen Querschnitt entnommen.

Die Durchschnittsanalyse ergab:

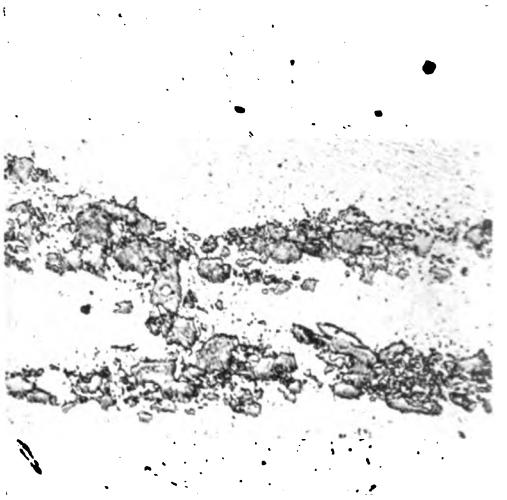
Silizium	0,35%
Kupfer	3,14%
Eisen	0,49%
Mangan	0,72%
Zink	13,20%
Lithium	0,077%
Aluminium	Rest

Digitized by Google

12525 Abb. 9 $v = 200$

Schliff S_1 (Rand)

12526 Abb. 10 $v = 200$



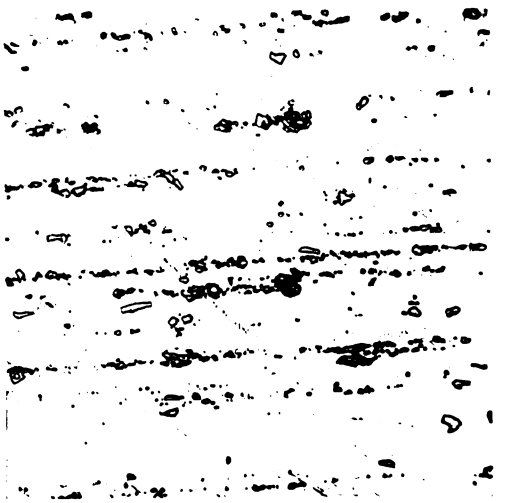
Schliff S_1 (Mitte)

Längsrichtung

12527 Abb. 11 $v = 200$

Schliff S_2

12528 Abb. 12 $v = 200$



Schliff S_3

Längsrichtung

12529 Abb. 13 $v = 200$

Schliff S_4

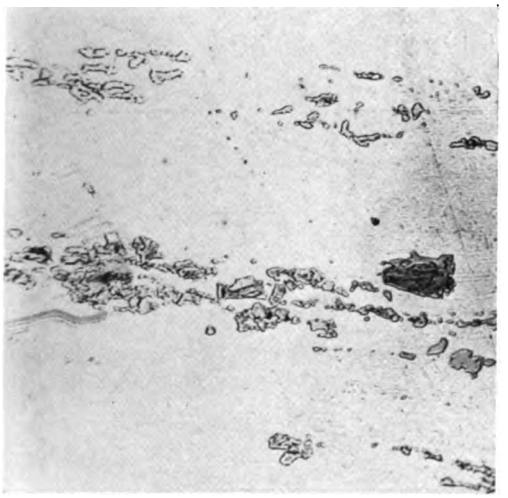
12530 Abb. 14 $v = 200$

Schliff S_5

Längsrichtung

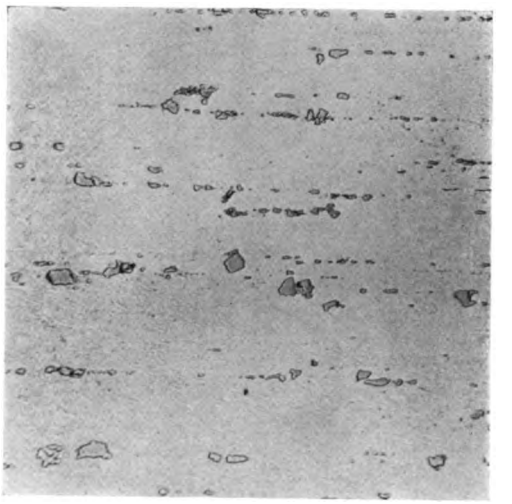
Digitized by Google

12531 Abb. 15 $v = 200$



Schliff S_a (Seite 2)

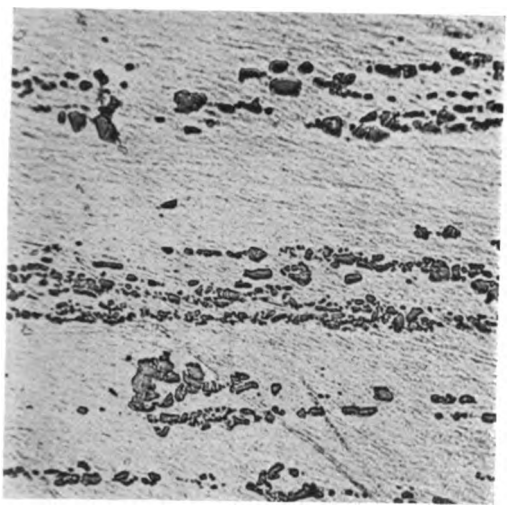
12532 Abb. 16 $v = 200$



Schliff S_a (Seite 2

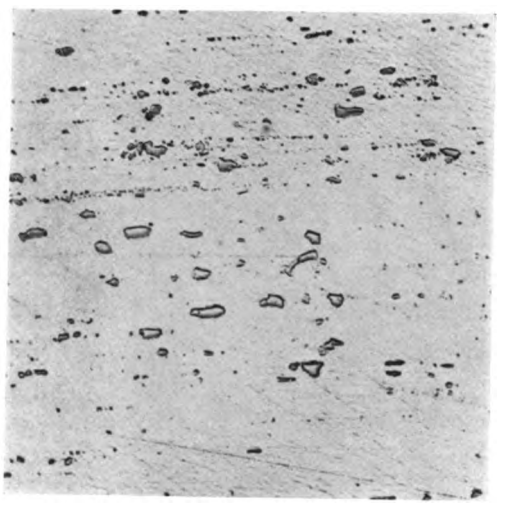
Längsrichtung

12533 Abb. 17 $v = 200$



Schliff S_d

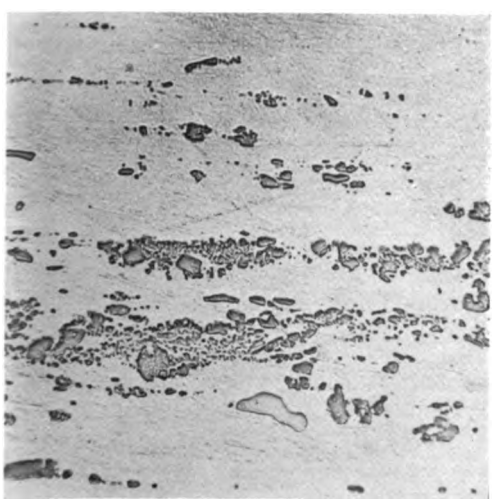
12534 Abb. 18 $v = 200$



Schliff S_g

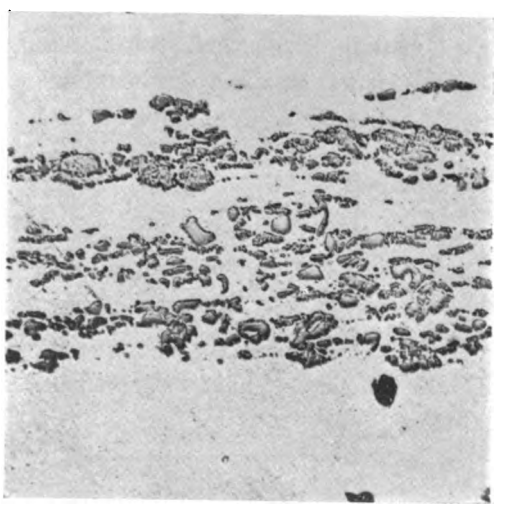
Längsrichtung

12535 Abb. 19 $v = 200$



Schliff S_g (Mitte)

12536 Abb. 20 $v = 200$



Schliff S_h

Längsrichtung

Digitized by Google

Das spezifische Gewicht des gepreßten und veredelten Materials betrug:

3,0099 bezogen auf Wasser von 4°,

3,0074 bezogen auf den luftleeren Raum.

Spannungsmessungen.

Wertvolle Anhaltspunkte für die Widerstandsfähigkeit eines Metalls oder einer Legierung in einem bestimmten Elektrolyten gibt die Messung des Spannungsgefälles.

Mit dem „Scleron" wurden Spannungsmessungen in 1proz. Kochsalzlösung bei +18° C gegen die Normal-Kalomelelektrode durchgeführt, zum Vergleich wurde Reinaluminium (Kahlbaum) mit herangezogen. Die Messungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Spannungsmessungen mit Scleron und Aluminium.

Material	Elektrolyt	Spannung gegen Normal-Kalomelelektrode KCl, Hg_2Cl_2, Hg bei 18° Volt nach Z-Stunden							
		Z 0	Z 1	Z 5	Z 24	Z 48	Z 72	Z 120	Flüssigkeit bewegt
Scleronstange 39 mm ∅	1proz. NaCl-Lösung	0,780	0,776	0,778	0,800	0,773	0,762	0,765	0,760
		0,765	0,777	0,778	0,778	0,776	0,765	0,772	0,760
Scleronstange 21 mm ∅		0,823	0,780	0,780	0,786	0,781	0,778	0,787	0,762
		0,756	0,776	0,773	0,787	0,785	0,779	0,778	0,759
Scleronblock „1"		0,835	0,806	0,778	0,765	0,764	0,762	0,765	0,746
Scleronblock „2"		0,851	0,831	0,792	0,767	0,765	0,763	0,778	0,735
Reinaluminium		0,800	0,746	0,753	0,790	0,820	0,813	0,818	0,790
		0,732	0,727	0,726	0,736	0,747	0,766	0,803	0,785

Nach Tabelle 3 steht in 1proz. Kochsalzlösung das Scleronmetall (Preßstangen wie auch Gußblöcke) dem Reinaluminium in der Spannungsreihe sehr nahe, teils verhalten sich die Scleronproben etwas unedler, teils wieder etwas edler als Reinaluminium. Die Schwankungen bewegen sich innerhalb der gleichen Größenordnung, wie sie bei den Messungen mit Reinaluminium zu beobachten waren; es ist anzunehmen, daß sich das Scleronmetall in Kochsalzlösung ähnlich wie Aluminium verhalten wird.

Festigkeitsuntersuchungen.

Aus dem Stangenmaterial 39 mm ∅ wurden die in Abb. 7 mit „1" bis „8" bezeichneten Proben und aus dem Stangenmaterial 21 mm ∅ die in Abb. 8 mit „A" bis „H" bezeichneten Proben entnommen.

Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Digitized by Google

Tabelle 4. Zugversuche mit Stangenmaterial 39 mm ⌀.

Versuch Nr.	Bezeichnung der Stäbe	Abmessungen der Stäbe: Durchmesser d cm	Abmessungen der Stäbe: Querschnitt f qcm	Versuchslänge L cm	Elastizitätsmodul E in kg/qcm bei den übergeschriebenen Belastungen in kg: 2000	4000	6000	Streckgrenze: Gesamt P_S kg	Streckgrenze: Spannung σ_S kg/qcm	Bruchgrenze: Gesamt P_B kg	Bruchgrenze: Spannung σ_B kg/qcm	Dehnung δ_{10} für Meßlänge $l = 11{,}3\sqrt{f} = 20$ cm %	Querschnittsverminderung %	Angaben über Aussehen der: Bruchfläche	Angaben über Aussehen der: Oberfläche nach dem Bruch
9	„1“	2,02	3,20	22	726000	725000	722000	13100	4090	16375	5120	9,5	11	Weißgrau, feinschuppig, Trichterbildung	Unverändert
10	„2“	2,01	3,17	22	726000	726000	722000	12800	4040	16125	5090	10,7	15		
11	„3“	2,02	3,20	22	725000	723000	720000	12600	3940	16200	5070	12,0	18		
12	„4“	2,01	3,17	22	728000	721000	716000	11500	3630	15100	4770	11,6	18		Knitterig
13	„5“	2,00	3,14	22	725000	723000	719000	12300	3920	15450	4920	10,4	11	Weißgrau, feinschuppig, schief zur Achse	Unverändert
14[1])	„6“	1,99	3,11	22	736000	732000	727000	11500	3700	14800	4760	11,3	14	Weißgrau, feinschuppig, Trichterbildung	
15[1])	„7“	2,02	3,20	22	732000	729000	725000	11900	3720	15275	4770	11,2	13		
16	„8“	2,01	3,47	22	726000	724000	719000	10900	3440	14650	4620	12,1	17		Knitterig

Tabelle 5. Zugversuche mit Stangenmaterial 21 mm ⌀.

Versuch Nr.	Bezeichnung der Stäbe	Abmessungen der Stäbe: Durchmesser d cm	Abmessungen der Stäbe: Querschnitt f qcm	Versuchslänge L cm	Elastizitätsmodul E in kg/qcm bei den übergeschriebenen Belastungen in kg: 1000	2000	3000	Streckgrenze: Gesamt P_S kg	Streckgrenze: Spannung σ_S kg/qcm	Bruchgrenze: Gesamt P_B kg	Bruchgrenze: Spannung σ_B kg/qcm	Dehnung δ_{10} für Meßlänge $l = 11{,}3\sqrt{f} = 15$ cm %	Querschnittsverminderung %	Angaben über Aussehen der: Bruchfläche	Angaben über Aussehen der: Oberfläche nach dem Bruch
1	„A“	1,501	1,769	18	727000	726000	726000	6740	3810	8525	4820	9,4	15	Weißgrau, feinschuppig, schief zur Achse	Unverändert
2	„B“	1,504	1,776	18	722000	721000	721000	7000	3940	8700	4900	12,2	23		Feinknitterig
3	„C“	1,528	1,834	19,5	745000	741000	—	6700	3650	8675	4730	11,3	19		Wie Stab A
4	„D“	1,504	1,776	18	711000	712000	712000	6460	3630	8250	4650	12,2	24	Weißgrau, feinschuppig, Trichterbildung	Wie Stab B
5	„E“	1,501	1,769	18	729000	727000	726000	6950	3930	8750	4950	9,5	15		Wie Stab A
6	„F“	1,493	1,751	18	717000	720000	720000	6700	3830	8550	4880	11,3	18		Wie Stab B
7	„G“	1,500	1,767	18	723000	722000	723000	6840	3870	8650	4900	11,9	15		
8	„H“	1,500	1,767	18	726000	724000	723000	6800	3850	8675	4910	10,1	14	Wie Stab A	Wie Stab A

[1]) Stab in der Ringmarke gerissen.

Digitized by Google

Nachstehend sind die Gesamtmittelwerte aus den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

	Material 39 mm ⌀	Material 21 mm ⌀
Elastizitätsmodul E in kg/qcm	725000	722000
Streckgrenze σ_S in kg/qcm	3800	3814
Bruchgrenze σ_B in kg/qcm	4890	4842
Dehnung in %	11,1	10,98
Querschnittsverminderung in %	14,5	17,6

Das Scleron weist hiernach hohe Festigkeit bei guter Dehnung auf. Die Bearbeitbarkeit durch schneidende Werkzeuge ist sehr gut, ebenso auch die Polierbarkeit.

Wesentliche Seigerungen oder sonstige Materialfehler, die die Verwendbarkeit des Scleron als Konstruktionsmaterial beeinträchtigen könnten, waren bei keinem der dem laufenden Betrieb entnommenen Probestangen festzustellen.

Das Scleron darf hiernach als ein für viele Zwecke vorzüglich geeignetes Konstruktionsmaterial angesehen werden.

Seigerungen und Festigkeitseigenschaften.

Von **G. Fiek** und **G. Sachs**[1]).

Die Anwesenheit phosphorreicher Seigerungen in Flußeisen, die durch Anätzen mit Kupferammoniumchlorid dunkel gefärbt werden[2]), bedeutet eine Verschlechterung des Materials. Nach Bauer[3]) läßt sich im allgemeinen die durch den hohen Phosphorgehalt bedingte Sprödigkeit am deutlichsten durch eine Kerbschlagprobe nachweisen; während, Härte, Festigkeit und Dehnung der verschiedenen Zonen häufig nur innerhalb der zulässigen Grenzen voneinander abweichen und daher keinen Aufschluß über etwa vorhandene, für die Weiterverarbeitung und Beanspruchung im Betriebe schädliche, starke Seigerungen geben.

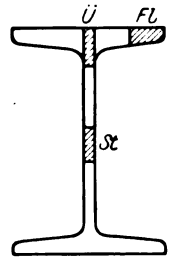


Abb. 1. Entnahme der Zerreißproben für Festigkeitsversuche an I-Trägern mit Seigerungszonen.

Zahlreiche Untersuchungen von I-Trägern, die im Laufe der Jahre im Staatlichen Materialprüfungsamt durchgeführt worden sind[4]), lassen jedoch erkennen, daß auch der Zugversuch durchaus die schlechten mechanischen Eigenschaften stark geseigerter Querschnittsteile aufdeckt, und zwar ist, wie die folgende Zusammenstellung einer größeren Zahl von Versuchen zeigt, vor allem die Bruchquerschnittsverminderung bei geseigertem Material stets geringer als im reineren Material der Randteile.

Den I-Trägern wurden entsprechend Abb. 1 aus dem Flansch (Fl), dem Übergang von Steg zu Flansch (Ü) und dem Steg (St) Zerreißstäbe entnommen und die Streckgrenze σ_S, die Festigkeit σ_B, die Dehnung δ_{10} und die Bruchquerschnittsverminderung ψ bestimmt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt und in der Weise ausgewertet, daß von jeder Kennziffer der Mittelwert und der mittlere Fehler der einzelnen Angaben vom Mittel errechnet worden ist. Der mittlere Fehler dient als Maßstab für die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse[5]). Ferner ist

[1]) Original: Der Bauingenieur Bd. 8, S. 75. 1927.

[2]) E. Heyn: Stahl und Eisen Bd. 26, S. 8–16. 1906.

[3]) O. Bauer und E. Deiß: Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., Berlin 1922. — O. Bauer: Mitt. Mat.-Prüf.-Amt 1922, S. 71–88.

[4]) Herrn Prof. Dr. Ing. e. h. O. Bauer und Herrn Prof. Memmler sind wir für wertvolle Ratschläge und für freundliche Überlassung von Untersuchungsmaterial zu Danke verpflichtet.

[5]) P. Daeves: Ber. Werkstoffausschuß VDE Nr. 43. 1924; Stahl und Eisen Bd. 44, S. 79–86. 1924. — G. Sachs: Stahl und Eisen Bd. 44, S. 941–946. 1924.

Digitized by Google

der Unterschied der Mittelwerte der einzelnen Eigenschaften von Steg und Übergang gegen die Mittelwerte vom Flansch angegeben, sowie schließlich diejenige Zahl von Versuchen, die eine Abweichung vom Mittelwert des Flansches nach der entgegengesetzten Seite wie ihr Mittelwert aufweisen. In Klammern ist noch die Zahl der Versuche beigefügt, die außerdem eine Abweichung von der Einheit und weniger vom Mittelwert des Flansches zeigen.

Die Verteilung der Seigerungen ist, wie die angeätzten Profile (Abb. 2—4) zeigen, von Fall zu Fall verschieden. Dies hängt hauptsächlich mit der Lage des Profils im ursprünglichen Gußblock zusammen und hat einen deutlichen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften. Hierauf

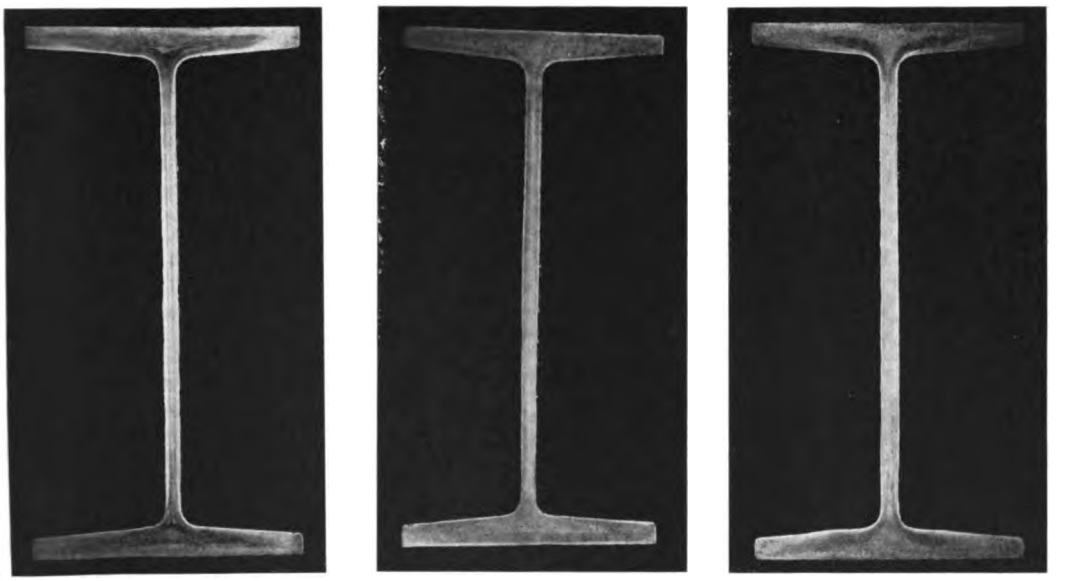


Abb. 2—4. Mit Kupferammoniumchlorid angeätzte Querschnitte von I-Trägern. ($^1/_4$ nat. Größe.)

wird weiter unten noch eingegangen. Der Werkstoff der Flanschproben ist stets sehr rein. Steg und Übergang bestehen zum größten Teil aus geseigertem Material; bei Trägern ähnlich Abb. 2 ist die Seigerung im Übergang besonders dunkel angeätzt.

Die Streckgrenze σ_S und Festigkeit σ_B, also der Verformungswiderstand[1]) der verschiedenen Querschnittsteile, weist nach Tabelle 1 und Abb. 5 allgemein nur geringe Unterschiede auf, und zwar hat der Flansch jedesmal die geringsten Werte, ist also am weichsten. Der Steg hat im Mittel die höchste Streckgrenze (etwa 12% höher als der Flansch), der Übergang die größte Festigkeit (etwa 7% größer als der Flansch). Diese Unterschiede überschreiten kaum den mittleren Fehler der Versuche; und in $^1/_4$—$^1/_2$ aller Fälle ist sogar das Verhältnis ein umgekehrtes, oder der Unterschied liegt unter einer Einheit. Ähnlich wie Streckgrenze und Festigkeit verhält sich die Härte, die bei einigen Proben an zahlreichen Stellen bestimmt worden ist.

Der Verformungswiderstand der Seigerungszone ist also nur wenig größer als der des reinen Materials. Steg und Übergang von Steg zu Flansch sind nicht nachweislich verschieden hart.

[1]) G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, Leipzig 1925, S. 34 und Z. VDI. Bd. 70, S. 1167—1169. 1926.

Digitized by Google

Dagegen zeigen die Werte der Dehnung δ_{10} und Bruchquerschnittsverminderung ψ in Tabelle 1 und Abb. 5, daß der Übergang in vielen Fällen sehr spröde ist. Auch der Steg ist merklich spröder als der Flansch.

Dies geht besonders aus den Werten der Bruchquerschnittsverminderung hervor, die für den Übergang im Mittel 34%, für den Steg 15% kleiner ist als für den Flansch. Wichtiger aber noch als dieser mittlere Unterschied erscheint das häufige Auftreten sehr niedriger Werte beim Übergang. Ein wichtiges Merkmal der Querschnittsteile, die Steg zum Flansch verbinden, ist also besonders auch die hohe Streuung in den Werten der Bruchquerschnittsverminderung (und auch in geringerem Maße der Dehnung).

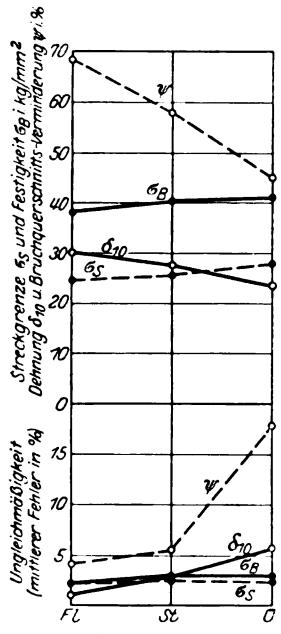


Abb. 5. Festigkeitseigenschaften (und ihre Gleichmäßigkeit) der verschiedenen Querschnittsteile von I-Trägern.
Fl = Proben aus dem Flansch,
St = Proben aus dem Steg,
Ü = Proben aus dem Übergang von Steg und Flansch.

Durch diese Unterschiede ist der außerordentlich große Wert des mittleren Fehlers in Tabelle 1 und Abb. 5 bedingt. Mehrfach haben Probestäbe aus dem Übergang eine Bruchquerschnittsverminderung ψ von 1%; während ψ bei anderen Stäben wieder fast so hoch wie bei Probestäben aus dem Flansch ist. Werte, die über denen von Probestäben aus dem Flansch liegen, kommen allerdings bei Stäben aus dem Übergang ebenso selten wie bei solchen aus dem Steg vor. Auch ist der Übergang in der weitaus größten Zahl der Fälle spröder als der Steg.

In der Dehnung kommen die Unterschiede im Formänderungsvermögen der verschiedenen Querschnittsteile weniger zum Ausdruck[1]). Wohl ist auch hier der Mittelwert für den Übergang um 22%, für den Steg um 8% kleiner als für den Flansch. Aber in nicht weniger als 17 Fällen, d. i. der Hälfte der untersuchten Trägerzahl, ergibt die Bestimmung der Dehnung bei einem bestimmten Träger entweder nicht im Flansch die höchsten Werte oder zwischen Flansch und anderen Querschnittsteilen Dehnungsunterschiede unter einer Einheit. Die Dehnung läßt also im Einzelfall häufig den offenbar vorhandenen Unterschied im Formänderungsvermögen der verschiedenen Querschnittsteile nicht erkennen.

Technologische Faltversuche an 96 Proben aus 32 I-Trägern, bei denen prismatische Stäbe bis zur Berührung der Schenkel zusammengebogen werden, bestätigen das Ergebnis.

Bei sieben Proben aus dem Übergang traten Anrisse und bei einer Probe aus dem Übergang Bruch ein; alle übrigen Stäbe ließen sich völlig zusammenbiegen, da ihr Formänderungsvermögen groß genug war, um die Biegeprobe zu erfüllen.

Das Formänderungsvermögen geseigerter Teile ist also merklich geringer als das des reinen Materials. Besonders Proben aus dem Übergang von Steg zu Flansch sind häufig sehr spröde.

Kerbschlagversuche sind an den I-Trägern leider nicht durchgeführt worden, so daß sich hier nicht entscheiden läßt, ob die Kerbzähigkeit oder die Bruchquerschnittsverminderung die Sprödigkeit der Seigerungsform besser kennzeichnet. Für einige Rundstäbe verschiedenen Durchmessers aus Stahl mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt läßt Tabelle 2 die Eignung beider Größen erkennen. Zu betonen ist dabei noch, daß hier also keine besondere „Kerbsprödigkeit" vorliegt, die erst bei den hohen Geschwindigkeiten des Kerbschlagversuches in Erscheinung tritt, sondern eine allgemeine Sprödigkeit, auch bei den geringen Geschwindigkeiten des Zerreißversuches.

[1]) Über die verwickelte Bedeutung der Dehnung s. G. Sachs und G. Fick: Der Zugversuch. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1926.

Digitized by Google

St = Probestäbe aus dem Steg, Ü = Probestäbe aus der Übergangsstelle vom Steg zum Flansch, Fl = Probestäbe aus dem Flansch.

Streckgrenze σ_S kg/qmm			Festigkeit σ_B kg/qmm			Dehnung δ_{10} %			Querschnittsverminderung ψ %		
St	Ü	Fl	St	Ü	Fl	St	Ü	Fl	St	Ü	Fl
26,3[3]	26,1[3]	23,30[3]	41,7[3]	44,6[3]	37,60[3]	28,5[3]	26,8[3]	31,80[3]	58[3]	48[3]	69,0[3]
25,2[2]	26,6[2]	22,80[2]	39,8[2]	41,3[2]	36,10[2]	29,1[2]	24,8[2]	30,10[2]	60[2]	56[2]	69,0[2]
25,7	26,4	24,75[2]	40,4	41,5	38,10[2]	29,6	—	30,50[2]	59	37	68,5[2]
27,0	24,5	24,15[2]	40,2	31,3	37,25[2]	27,7	4,5	31,00[2]	62	19	70,0[2]
26,8	24,8	26,95[2]	42,4	43,3	43,75[2]	37,6	30,4	24,50[2]	44	60	52,5[2]
25,9	23,5	26,80[2]	42,9	41,4	43,50[2]	32,2	31,5	29,30[2]	61	55	62,0[2]
27,0	21,8	23,35[2]	41,7	38,2	35,90[2]	25,9	30,3	30,95[2]	53	63	72,0[2]
23,7	21,2	23,10[2]	39,6	39,0	36,85[2]	30,6	28,3	27,65[2]	62	65	67,5[2]
28,9	24,3	25,45[2]	48,7	42,8	38,90[2]	22,3	29,0	31,00[2]	49	61	71,5[2]
29,1	23,3	27,05[2]	47,0	41,5	39,90[2]	26,5	32,2	31,75[2]	57	67	69,5[2]
24,4	22,7	24,35[2]	37,5	39,0	37,20[2]	30,5	29,5	33,40[2]	65	66	71,0[2]
26,6	25,8	23,85[2]	37,8	38,0	36,60[2]	28,0	5,9	30,40[2]	54	10	72,5[2]
27,3	25,0	24,60[2]	38,4	40,0	36,95[2]	26,3	20,1	28,45[2]	49	37	68,0[2]
28,4	26,1	25,60[2]	39,0	41,2	38,30[2]	28,8	—	29,25[2]	58	32	68,5[2]
29,8	25,2	25,90[2]	39,7	39,6	37,75[2]	26,2	29,7	30,45[2]	55	54	64,5[2]
30,5	26,6	24,70[2]	40,9	43,2	38,05[2]	28,3	23,0	28,30[2]	57	49	64,5[2]
33,0	26,2	25,00[2]	43,3	40,9	39,70[2]	25,5	—	31,05[2]	56	56	67,0[2]
35,8	30,1	27,90[2]	45,6	45,3	40,55[2]	23,9	18,5	29,30[2]	54	28	66,5[2]
30,2	27,8	26,70[2]	42,9	46,0	41,50[2]	27,8	22,0	30,15[2]	58	40	68,5[2]
29,9	29,1	26,00[2]	42,7	46,8	39,80[2]	25,6	17,2	30,60[2]	52	27	65,5[2]
26,3	24,4	25,05[2]	38,1	39,6	39,25[2]	25,8	27,1	24,75[2]	62	55	68,0[2]
26,9	27,4	24,65[2]	38,5	38,5	38,90[2]	30,7	7,3	30,50[2]	64	10	68,5[2]
28,3	22,6	20,55[2]	38,6	37,7	36,15[2]	26,2	27,9	28,90[2]	61	68	68,0[2]
31,4	27,1	20,20[2]	41,2	42,5	36,40[2]	23,7	25,0	31,55[2]	56	31	65,0[2]
29,2	26,7	18,30[2]	39,6	41,8	35,00[2]	22,9	18,8	32,75[2]	49	36	72,5[2]
31,2	26,7	20,35[2]	40,1	41,2	36,05[2]	27,3	14,6	31,35[2]	57	32	71,5[2]
27,8	22,8	25,65[2]	39,2	38,5	39,30[2]	33,2	29,2	31,90[2]	62	60	67,5[2]
27,5	26,3	25,95	40,6	39,3	39,20[2]	27,3	10,5	30,95[2]	60	23	68,0[2]
28,9	26,0	26,90[2]	39,8	39,0	39,70[2]	29,8	31,8	32,15[2]	63	64	64,5[2]
29,3	27,1	27,15[2]	43,0	41,7	40,25[2]	29,9	11,6	29,70[2]	60	14	65,5[2]
22,6	25,8	24,55[2]	34,5	39,8	37,25[2]	28,2	30,6	30,80[2]	66	69	70,5[2]
25,3	29,0	24,35[2]	36,2	42,4	36,45[2]	22,4	20,8	32,10[2]	64	34	73,5[2]
25,8	27,7	25,50[2]	36,5	42,7	37,70[2]	28,3	30,2	32,05[2]	69	61	73,5[2]
26,6	29,5	24,30[2]	38,4	45,2	37,15[2]	29,6	19,0	27,30[2]	61	31	75,5[2]
27,9	25,7	24,7	40,5	41,0	38,35	27,85	23,65	30,2	58	45	68,5
± 2,6	± 2,2	± 2,2	+ 3,0	± 2,95	± 2,1	± 3,0	± 5,75	± 1,2	± 5,5	±18	± 4,1
+ 3,2	+ 1,0	—	+ 2,15	+ 2,65	—	− 2,35	− 6,55	—	−10,5	−23,5	—
3 (+7)	13 (+4)	—	8 (+3)	6 (+1)	—	8 (+4)	5 (+4)	—	0 (+1)	1 (+2)	—

Mittelwert . . . . .
Ungleichmäßigkeit in % (mittler. Fehler) . . . .
Differenz gegen Flansch .
Anzahl der Fälle mit entgegengesetzter Abweichung (eingekl. 1 und darunter) . . . . .

[2] bedeutet Mittelwert aus 2 Versuchen, [3] bedeutet Mittelwert aus 3 Versuchen.

Digitized by Google

Zwischen der Verteilung der Seigerungszone in Profilen und den Festigkeitseigenschaften bestehen engere Beziehungen. Bei dem I-Träger der Abb. 3, bei dem die Seigerungszone verhältnismäßig schwach ausgeprägt ist, sind auch die Unterschiede in den Festigkeitseigenschaften verschiedener Querschnittsteile gering. Ein Profil, dessen Seigerung wie in Abb. 2 innerhalb des Flansches scharf begrenzt ist, ist meist im Übergang zwischen Flansch und Steg sehr spröde. Ein solches Profil dürfte aus dem Kopf des Gußblockes hervorgegangen sein[1]). Profile, bei denen die Seigerung wie in Abb. 4 unscharf gegen das übrige Material abgesetzt ist, sind dagegen verhältnismäßig gleichmäßig.

Tabelle 2. Festigkeitseigenschaften von Rand und Kern von Rundstangen.

Gegenstand	Zustand	Streckgrenze σ_S kg/mm²		Festigkeit σ_B kg/mm²		Dehnung δ_5 %		Querschnittsverminderung ψ %		Kerbzähigkeit α_z mkg/cm²	
		Rand	Kern	Rand	Kern	Rand	Kern	Rand	Kern	Rand	Kern
Spindel 360 ∅	Anlief.	30,7	48,9	61,8	85,7	25,9	3,2	46	5	2,3	0,7
0,64% C	gegl. 900°, ½ st	34,0	64,6	65,2	110,8	26,5	10,0	56	16	6,3	1,0
Triebachse 170 ∅	Anlief.	26,1	27,0	53,3	56,0	31,1	9,05	50,5	16,5	4,9	2,2
0,4% C	gegl. 900°, ½ st	39,0	40,2	59,0	63,7	27,5	14,2	58	26	8,5	4,5
	gegl. 800°, ½ st	27,5	33,7	53,5	60,5	32,5	28,9	54	49	7,2	5,9

Einen näheren Aufschluß über den Einfluß der ursprünglichen Lage im Guß gibt eine Untersuchung von Heyn und Bauer: „Versuche über die Wirksamkeit des Harmetverfahrens zum Dichten von Blöcken[2])." Wie Tabelle 3 für zwei Stahlsorten zeigt[3]), sind sowohl bei dem auf gewöhnliche Weise gegossenen Material mit starken Lunkern als auch eigenartigerweise bei dem

Tabelle 3. Festigkeitseigenschaften verschiedener Querschnittsteile von I-Trägern nach Versuchen von Heyn und Bauer.
Fl = Flansch, Ü = Übergang von Flansch zu Steg, St = Steg.

Zusammensetzung %	Art des Gusses	Ursprüngliche Lage des Trägers im Guß	Festigkeit σ_B kg/mm²			Dehnung δ_5 %			Querschnittsverminderung ψ %		
			Fl	Ü	St	Fl	Ü	St	Fl	Ü	St
0,210 C	gewöhnlicher Guß	Kopf	47,65	47,6	46,35	30,7	14,6	(31,1)	59	15	(58)
0,200 Si		Mitte	47,4	48,9	47,65	34,3	27,1	35,6	58,5	43,5	57,5
0,730 Al		Fuß	47,7	47,85	46,2	35,5	16,4	34,0	60,5	20	60,5
0,023 P	gepreßt	Kopf	47,05	47,2	47,45	34,9	20,4	32,8	60,5	25	50,5
0,031 S		Mitte	47,45	46,2	47,4	35,7	21,7	32,0	58,5	44	58
0,053 Cu		Fuß	46,8	46,8	46,0	33,5	29,8	27,2	56,5	51	58,8
0,340 C	gewöhnlicher Guß	Kopf	57,2	54,4	56,6	29,5	13,1	21,1	47,5	17	50,5
0,250 Si		Mitte	56,7	54,3	56,2	30,2	16,5	25,8	47,5	19,5	46,5
0,780 Al		Fuß	56,65	56,15	56,3	30,0	23,4	24,6	49,5	29,5	50
0,026 P	gepreßt	Kopf	57,2	52,25	57,2	28,9	10,7	25,8	48,5	16,5	47
0,034 S		Mitte	56,1	55,6	57,5	27,9	17,1	27,9	41	22,5	45
0,054 Cu		Fuß	56,6	56,0	55,95	30,1	24,9	27,1	51	34,5	49,5

Die als Umbezeichneten Proben sind quer über den ganzen Flansch genommen. Die Proben, die den ganzen Steg einnehmen, sind hier nicht mit verwertet, da sie ihrer Lage nach eine Mittelstellung zwischen Ü und St einnehmen.

[1]) E. Heyn: a. a. O. — O. Bauer und E. Deiß: a. a. O.

[2]) E. Heyn und O. Bauer: Mitt. Mat.-Prüf.-Amt 1912, S. 1—76.

[3]) Bei dem von Heyn und Bauer außerdem noch untersuchten Nickelstahl sind einige wichtige Zahlenangaben ausgefallen.

Digitized by Google

während der Abkühlung durch Pressen gedichteten Material Profile, die ursprünglich dem Kopf des Gußes angehört haben, sehr viel ungleichmäßiger in ihren Festigkeitseigenschaften (δ, ψ) als solche aus anderen Teilen des Gußblockes. In der Regel scheinen die Profile aus dem Fuß des Gußes die gleichmäßigsten Festigkeitseigenschaften zu besitzen.

Die hohe Sprödigkeit der Übergangsstelle zwischen Steg und Flansch bei I-Trägern ist durch die Anreicherung von Phosphor allein nicht ausreichend begründet. In diesem Falle müßte ja auch der Steg öfters ebenso spröde wie der Übergang sein, was aber in Wirklichkeit (Tafel 1) kaum vorkommt. Bei Kesselblechen ist bisher auch niemals eine so starke Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch die Seigerung gefunden worden, daß die Dehnung erheblich leidet[1]).

Abb. 6. Schiene mit nicht geschlossenen und im Betriebe aufgerissenen Lunkern. ($^1/_2$ nat. Größe.)

Die schlechten Festigkeitseigenschaften der Übergangsstelle bei I-Trägern dürften daher wohl auch mit darauf zurückzuführen sein, daß dieser Querschnittsteil beim Walzen besonders ungünstig beansprucht wird. Infolge der schroffen Querschnittsänderung greifen hier die Walzen beim Verarbeitungsvorgang auch schroff in das Material ein[2]). Die Folge ist Ungleichmäßigkeit in der Verschiebung des Materials und der Verteilung der Spannungen während des Verarbeitungsvorganges. Hierdurch können sogar anscheinend Trennungsbrüche entstehen oder jedenfalls das Schließen der Lunker unvollständig ausfallen[3]), wie etwa bei der Schiene in Abb. 6[4]). Es gilt daher, den Verarbeitungsvorgang so zu leiten, daß die Materialverschiebungen möglichst gleichmäßig ausfallen, auch schon aus dem Grunde, daß die spröde Seigerung an besonders ungünstig beanspruchten Stellen nicht durch das zähe Randmaterial an die Oberfläche tritt.

Werkstoffprüfung und Werkstoffeigenschaften.

Bemerkungen über die Bedeutung des Zugversuches.

Von **G. Sachs**[5]).

Zwischen der Ausführung eines Festigkeitsversuches und der Feststellung der wahren Bedeutung und des Wertes der ermittelten Zahlenangaben liegt ein weiter Weg. Die Verkennung dieses ungemein wichtigen Umstandes hat dazu geführt, daß heute noch über die Bedeutung der durch einen Versuch bestimmbaren Größen starke Meinungsverschiedenheiten herrschen, die bei einer tieferen Einsicht in die Vorgänge größtenteils gegenstandslos werden würden.

Unsere Erkenntnis der Vorgänge bei überelastischer Beanspruchung von Werkstoffen ist heute keineswegs so weit vorgeschritten, daß wir an die Stelle der einfachen Prüfverfahren irgendwelche theoretisch besser begründete Untersuchungsverfahren setzen können. Ob dies überhaupt jemals möglich sein wird, ist sehr zweifelhaft, da ja für den Wert einer praktischen

[1]) E. Heyn und O. Bauer: Forschungsarb., Heft 112, S. 1—22. 1912. — O. Bauer: Mitt. Mat.-Prüf.-Amt Bd. 40, S. 71—88. 1922.

[2]) G. Sachs und E. Seidl: Naturwiss. Bd. 13, S. 1032—1040. 1925.

[3]) Inzwischen sind zur Klärung dieser Frage einige Querschnitte von Profilen und Zwischenprofilen mit Röntgenstrahlen durchleuchtet worden. Die Aufnahmen eines Walzknüppels zeigten einen Kranz von Hohlstellen innerhalb der Seigerungszone, und auch im fertigen Profil waren im Steg und am Übergang deutlich flachgedrückte Hohlstellen nachweisbar.

[4]) Vgl. Ast: Mitt. Int. Verb. Mat.-Prüf. 1906, Bericht zu Aufg. 2.

[5]) Original: Z. d. V. D. I. Bd. 70, S. 1167. 1926.

Digitized by Google

Prüfung in erster Linie die Einfachheit der Versuchsdurchführung maßgebend ist. Es erscheint jedoch unbedingt notwendig, daß wenigstens derjenige, der aus den ermittelten Kennzahlen wichtige Schlüsse für den Betrieb zu ziehen hat, über ihre Bedeutung entsprechend dem heutigen Stande unserer Erkenntnis klar sieht.

Die Kennzhlen des Zugversuches.

Die wichtigste Werkstoffprüfung ist der Zugversuch oder Zerreißversuch. Der Zugversuch bildet die Grundlage der Festigkeitsuntersuchungen, besonders der Materialprüfung von Metallen. Trotz des erheblichen Materialverbrauchs und der umständlichen Probenvorbereitung ist der Zerreißversuch vorläufig unentbehrlich, da er wie keine andere Festigkeitsprüfung sonst so weit Aufschluß über die wichtigsten mechanischen Eigenschaften des Stoffes gibt, daß sich sein Verhalten als Werkstoff mit gewisser Zuverlässigkeit beurteilen läßt. Einige besondere Eigenschaften der Stoffe treten vielleicht noch in der Kerbschlagprüfung und der Abnutzungsprüfung zutage; jedoch sind die Grundlagen dieser Untersuchungsverfahren bisher noch nicht so weit geklärt, daß ihre Bedeutung feststeht.

Der Zugversuch ist jedoch, was wohl noch viel zu wenig bekannt sein dürfte, ein außerordentlich verwickelter Vorgang[1]). Die Ergebnisse sind in hohem Maße von der Gestalt der Proben und den Versuchsbedingungen abhängig. Die interessierten Verbände und Behörden in den verschiedenen Ländern tragen diesem Umstande dadurch Rechnung, daß sie für die Ausführung der Versuche Normen (Standards)[2]) vorschreiben. Da diese jedoch nicht einheitlich sind und der Einfluß der verschiedenen Faktoren nur unvollkommen bekannt ist, wird der Vergleich von Zahlenangaben verschiedener Untersuchungen sehr erschwert.

Als wichtigste Kennzahlen der Materialprüfung werden heute noch, trotz schwerwiegender Einwände Ludwiks[3]), die Festigkeit und die Dehnung angesehen. Eine durch den Zugversuch feststellbare Zahlenangabe kann jedoch nach den Eigenschaften des betreffenden Stoffes und der Versuchsdurchführung ganz andersartige Stoffeigenschaften erfassen. Die Festigkeit hat z. B. für Stoffe, die sich beim Zerreißversuch an einer Stelle besonders stark verjüngen (örtlich einschnüren), eine ganz andere Bedeutung als für solche Stoffe, die sich bis zum Bruch nahezu gleichmäßig (oder gar nicht) über ihre ganze Länge strecken. Dies geht unzweideutig daraus hervor, daß der Einfluß der Versuchsbedingungen, z. B. der Versuchsgeschwindigkeit, in beiden Fällen völlig andersartig ist: Bei einschnürenden Stoffen ist die Festigkeit um so größer, je schneller der Versuch durchgeführt wird; bei Stoffen mit gleichmäßiger oder gar keiner Dehnung ist die Festigkeit dagegen nahezu unabhängig von der Versuchsgeschwindigkeit oder nimmt sogar ab, wenn der Versuch beschleunigt wird[4]). Die Festigkeit ist eben kein einfacher Begriff, sondern ihre Bedeutung hängt sowohl vom Stoffe wie auch sogar von der Versuchsdurchführung ab. Bei Stoffen ohne örtliche Einschnürung tritt der Bruch bei Erreichung der Höchstlast ein, und die Festigkeit mißt einen Widerstand gegen die Trennung der Stoffteilchen voneinander. Bei einschnürenden Stoffen ist die Bedeutung der Festigkeit dagegen sehr un-

---

[1]) Eine eingehende Anleitung für die Ausführung und Auswertung von Zugversuchen, sowie für die Beurteilung der Ergebnisse ist im Werk: G. Sachs und G. Fick: Der Zugversuch, Leipzig 1926, Akadem. Verlagsges., zu geben versucht worden.

[2]) Eine Zusammenstellung der in den verschiedenen Ländern benutzten Formen von Zerreißproben bringt das Werk von G. Sachs und G. Fick auf S. 216—221.

[3]) P. Ludwik: Z. f. Metallk. Bd. 14, S. 101. 1922; Z. f. Metallk. Bd. 16, S. 207. 1924; Z. Bd. 68, S. 212 bis 214. 1924.

[4]) G. Sachs: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 187. 1925.

Digitized by Google

durchsichtig und nur durch verwickelte Überlegungen richtig zu deuten[1]). Und ähnlich wie mit der Festigkeit steht es mit der Dehnung.

Die Spannungsgrenzen: Proportionalitätsgrenze, Elastizitätsgrenze und Streckgrenze, werden in der Regel als Anhalt für den Eintritt der ersten bleibenden Verformungen genommen. Ihre Lage kann jedoch durch kleine bleibende Verformungen je nach deren Richtung sehr unterschiedlich beeinflußt werden, indem z. B. die Streckgrenze durch eine Dehnung von 1—2% auf das $1^1/_2$fache erhöht, durch eine entsprechende Stauchung dagegen auf die Hälfte herabgesetzt wird[2]). Die Anwesenheit innerer Spannungen[3]), also ein scheinbar unwesentliches Moment, hat somit ausschlaggebenden Einfluß auf die Größe der Grenzen. Infolge ihrer leichten Veränderlichkeit erscheinen auch sie als Kennzahlen nur sehr bedingt brauchbar.

In der überwiegenden Mehrzahl der praktischen Anwendungen ist die Beanspruchung ganz andersartig als beim Zugversuch. Zur Beurteilung des Verhaltens von Konstruktionsteilen bei den verwickelten Beanspruchungen der Formgebungsvorgänge und des Betriebes sind die Kennzahlen des Zugversuches daher häufig unzureichend. Weder aus der Größe der Festigkeit noch aus der Größe der Dehnung kann z. B. die Walzbarkeit des Messings beurteilt werden[4]). Dagegen scheint die meist vernachlässigte Bruchquerschnittsverminderung in Bestätigung der Ansichten Ludwiks[5]) zur Kennzeichnung des Formänderungsvermögens eines Stoffes sehr brauchbar zu sein[6]).

Erfassung der Werkstoffeigenschaften.

Welche Wege bietet uns nun heute die Werkstoffprüfung zu einer tieferen Erkenntnis der Werkstoffeigenschaften, als es an Hand der genannten und anderer technologischen Kennzahlen möglich ist? Eine brauchbare Lösung dieser Aufgabe hat zwei einander widersprechende Forderungen zu erfüllen. Es muß eine solche Darstellung der Festigkeitseigenschaften gefunden werden, die einerseits weitgehenden Ansprüchen an Allgemeingültigkeit genügt. Anderseits muß sie auch einfach zu entwickeln und zu verstehen sein, um auch dem Praktiker, dessen Zeit kostbar ist, ein leicht zu handhabendes Werkzeug für die Beurteilung des Werkstoffes zu bieten.

Eine wertvolle Lösung von weitgehender allgemeiner Bedeutung hat Ludwik[7]) in seiner Fließkurve gefunden. Eine solche Darstellung stellt die tatsächlich wirksame Spannung in Abhängigkeit von einer Verformungsgröße dar, die aus theoretischen Überlegungen heraus als maßgebend angesehen wird. Der Kurve können der Widerstand des Stoffes gegen Zug, Druck, Torsion, Walzen, Ziehen und noch verwickeltere Beanspruchungen entnommen werden.

Eine einwandfreie Fließkurve ist aber recht schwierig zu ermitteln. Daher hat ein Vorschlag, die beim Zugversuch wirksame Spannung auf den tatsächlich tragenden Querschnitt zu beziehen (wahre Spannung) und in Abhängigkeit von der Abnahme dieses Querschnitts

---

[1]) G. Sachs: Bericht des Werkstoffausschusses des Vereines Deutscher Eisenhüttenleute Nr. 58. 1925.

[2]) G. Masing und W. Mauksch: Wiss. Veröff. des Siemens-Konzerns Bd. 4, S. 74—90. 1925.

[3]) G. Sachs: Z. f. angew. Math. u. Mech. Bd. 6, S. 127. 1925; M. Polanyi und G. Sachs: Z. f. Phys. Bd. 33, S. 692. 1925.

[4]) K. Hanser: Z. f. Metallk., Bd. 18, S. 247. 1926.

[5]) P. Ludwik: a. a. O.

[6]) F. Saeftel und G. Sachs: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 155f. 1925.

[7]) P. Ludwik: Elemente der technologischen Mechanik, Berlin 1908, Julius Springer; G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, Leipzig 1926, Akademische Verlagsges. S. 54; P. Ludwik und R. Scheu: Stahl und Eisen Bd. 45, S. 373. 1925.

Digitized by Google

aufzutragen[1]) (bzw. der mit der Querschnittsverminderung rechnerisch verbundenen „effektiven" Dehnung)[2]), eine weitere Verbreitung gefunden. Eine solche „wahre Zugkurve" stellt ein sehr vollständiges Protokoll über den Zugversuch dar, viel vollständiger, als das übliche Spannungs-Dehnungsschaubild, wenigstens bei einschnürenden Stoffen für das Gebiet nach Überschreitung der Höchstlast bis zum Bruch.

Eine einfachere Lösung als eine kurvenmäßige Darstellung dürfte jedoch eine summarische Beschreibung der wahren Zugkurve durch vier Grundeigenschaften: Verformungswiderstand, Trennwiderstand, Formänderungsvermögen und Verfestigungsfähigkeit darstellen. Diese Größen stehen in Beziehung zu den wichtigsten technologischen Kennzahlen und erlauben eine einfache zahlenmäßige Beschreibung der Stoffeigenschaften mit gewisser Vollständigkeit und Eindeutigkeit. Der Verformungswiderstand gibt einen Anhalt für den Arbeitsverbrauch beim Walzen, Schmieden und Pressen und für die Tragfähigkeit eines Konstruktionsteils; das Formänderungsvermögen stellt die Grenze der Umformung dar, die ein Stoff bei einem Verarbeitungsvorgang ohne zu brechen verträgt. Der Trennwiderstand bestimmt diejenige Beanspruchung, bei der ein Stoff wirklich bricht; und die Verfestigungsfähigkeit kennzeichnet die Fähigkeit eines Stoffes durch Verformungen härter und tragfähiger zu werden.

Der beste Maßstab für den Verformungswiderstand ist die Härte[3]), dann die Streckgrenze und bei einschnürenden Stoffen auch die Zugfestigkeit und Dauerfestigkeit. Das Formänderungsvermögen ist abhängig von der Art der Beanspruchung und kann durch die Bruchquerschnittsverminderung beim Zugversuch, die Torsionszahl, die Biegezahl, die Walzbarkeit usw. zahlenmäßig angegeben werden. Auch der Trennwiderstand ist in hohem Maße von der Beanspruchung abhängig, und außerdem sein wirklicher Wert durch Gestaltseinflüsse leicht überdeckt. Die wahre Spannung im Augenblick des Bruches beim Zugversuch gibt einen gewissen Anhalt für die Größe des Trennwiderstandes. Die Verfestigungsfähigkeit kann durch die Härtung gemessen werden, die ein Stoff durch einen bestimmten Verformungsbetrag erleidet; auch die Dehnung hängt von der Verfestigungsfähigkeit ab[4]) und ist ein Maß für diese[5]).

Schließlich liegt für den Fachmann eine einfache Möglichkeit, die Eigenschaften eines Stoffes besser zu beschreiben, als mit Hilfe vieldeutiger Kennzahlen darin, ihm mit einem gut bekannten Stoff in wohlfestgelegtem Zustande zu vergleichen.

Liefervorschriften und Werkstoffeigenschaften.

Was die Bedeutung der Stoffeigenschaften für die Verwendung als Konstruktionsbaustoff anbetrifft, so muß im Gegensatz zu vielfach vertretenen Anschauungen folgendes betont werden:

Die langjährige Erfahrung, die zur Aufstellung der Liefervorschriften geführt hat, läßt erkennen, daß ein hoher Verformungswiderstand (Härte, Elastizitätsgrenze, Streckgrenze,

---

[1]) W. v. Moellendorff und J. Czochralski: Z. Bd. 57, S. 931. 1913; W. Müller: Forschungsarb. d. V. d. I. H. 211. 1913; F. Körber: Mitt. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. Bd. 32, S. 1. 1922; Stahl und Eisen Bd. 42, S. 365. 1922.

[2]) P. Ludwik und R. Scheu: Stahl und Eisen Bd. 43, S. 999. 1923; Bd. 45. S. 378. 1925.

[3]) P. Ludwik: Z. f. Metallk. Bd. 14, S. 101. 1922; Bd. 16, S. 207. 1924.

[4]) G. Sachs: Mech. Technologie, S. 30; G. Sachs und G. Fiek: Der Zugversuch, S. 50.

[5]) Die Bruchdehnung beim Zugversuch kann bei einschnürenden Stoffen unter keinen Umständen als ein allgemeiner Maßstab für das Formänderungsvermögen genommen werden. Ihr Betrag hängt vielmehr mit dem eigentümlichen Vorgang der Einschnürung zusammen, dessen Einsetzen ihre Größe bestimmt. Sie kann sogar bestimmt werden, ohne daß der Stab zerrissen wird (F. Saeftel und G. Sachs: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 155f. 1925.)

Digitized by Google

Festigkeit usw.) keine ausreichende Bedingung für die Güte eines Werkstoffes darstellt. Auch ein hohes Formänderungsvermögen ist eine notwendige Bedingung für einen hochbeanspruchten Konstruktionsbaustoff. Die landläufige Ansicht, daß das Formänderungsvermögen eines Baustoffes lediglich ein niemals in Anspruch genommenes Sicherheitsventil darstellt, dürfte kaum zu Recht bestehen. Sehr kleine, bleibende Verformungen sind wahrscheinlich überhaupt unvermeidlich[1]); aber selbst größere, örtlich beschränkte Verformungen erscheinen durch den gegenwärtigen Stand unserer Berechnungsverfahren keineswegs ausgeschlossen. Und selbst, wenn die Rechnung alle verwickelten Umstände, wie Querschnittsänderungen, die Art der Einspannung, den Einfluß von Nietverbindungen, Bolzen, Schrauben usw. zu berücksichtigen in der Lage ist, so sind unsere heutigen Werkstoffe doch nicht so vollkommen, als daß sie nicht kleine Blasen oder andere örtliche Stoffungleichmäßigkeiten enthielten. Alle diese Einflüsse wirken aber als Kerben, sie bedingen eine starke Spannungsanhäufung in ihrer Nähe, und nur Stoffe mit großem Formänderungsvermögen sind in der Lage, durch örtliche bleibende Verformungen solche Spannungsungleichmäßigkeiten weitgehend ohne schädlichen Einfluß auf den Zustand des Werkstoffes auszugleichen[2]).

Die Bedeutung der Dehnung liegt sicherlich darin, daß sie trotz aller Bedenken für die meist verwendeten Baustoffe einen gewissen Aufschluß über deren Formänderungsvermögen gibt[3]). Wenn hierzu auch von den Größen des Zugversuches die Bruchquerschnittsverminderung geeigneter erscheint, so ist diese doch vielfach nur umständlich und ungenau zu bestimmen, so z. B. bei Blechen[4]) und Drähten.

Die Heranziehung des Kerbschlagversuches als weitere Prüfung zur Beurteilung der Eignung eines Baustoffes dürfte wohl teilweise darauf beruhen, daß die Kerbzähigkeit bisweilen ein besseres Maß für das Formänderungsvermögen eines Stoffes darstellt als die Dehnung[5]). Ob wirklich die eigenartige Eigenschaft gewisser Stähle, bei Kerbschlagversuchen völlig zu versagen, einen Rückschluß auf ungünstiges Verhalten unter gewissen Beanspruchungen zuläßt, ist nicht geklärt. Im Hinblick darauf, daß geringe Veränderungen der Versuchsbedingungen[6]) oder des Zustandes[7]) eines Stoffes die Kerbzähigkeit in außerordentlich weiten Grenzen verändern können, bedarf diese Frage noch sehr der Untersuchung.

Die Dauerfestigkeit schließlich ist nur ein Maßstab für den Verformungswiderstand bei Beanspruchungsverhältnissen, die denen des Betriebes besonders angepaßt sind.

Gütebezeichnungen.

Es ist verschiedentlich versucht worden, außer den einfachen Kennzahlen des Zugversuches noch Kombinationen dieser Werte als „Gütewerte' einzuführen, z. B. die Arbeit beim Zerreißversuch, den Unterschied zwischen Festigkeit und Streckgrenze u. a. m.[8]). Der Gütewert soll den Wert eines Stoffes als Werkstoff durch eine einzige Kennzahl erfassen. Dies hat sich aber als unmöglich herausgestellt.

---

[1]) G. Sachs und G. Fiek: a. a. O. S. 121—130.

[2]) G. Sachs und G. Fiek: a. a. O. S. 56—57.

[3]) P. Ludwik: Z. f. Metallk. Bd. 14, S. 101. 1922.

[4]) W. Kuntze und G. Sachs: Stahl und Eisen Bd. 47, S. 219. 1927.

[5]) O. Bauer: Mitt. d. Mat.-Prüfamt 1922, S. 71.

[6]) M. Moser: Kruppsche Monatsh. Bd. 2, S. 1. 1921; Stahl und Eisen Bd. 42, S. 90. 1922; Kruppsche Monatsh. Bd. 5, S. 48. 1924.

[7]) E. Maurer und R. Mailänder: Stahl und Eisen Bd. 45, S. 409. 1925; F. Körber und A. Pomp: Mitt. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. Bd. 7, S. 43. 1925.

[8]) A. Martens: Handbuch der Materialienkunde, Berlin 1898, S. 244.

Digitized by Google

Ein Gütewert von besonderer Bedeutung ist die Gleichmäßigkeit von Festigkeitsangaben am gleichen Stoff[1]). Es erscheint selbstverständlich, daß von zwei Stoffen mit sonst gleichen Eigenschaften derjenige vorzuziehen ist, der gleichmäßiger ist. Schon Martens[2]) hat die Gleichmäßigkeit von Festigkeitsangaben zur Beurteilung eines Stoffes heranzuziehen versucht.

In der Literatur werden häufig Ausdrücke für die mechanischen Eigenschaften eines Stoffes gebraucht, deren Sinn nicht feststeht. Vielfach wird auch offensichtlich dasselbe Wort zur Kennzeichnung ganz verschiedener Eigenschaften gebraucht. Der Ausdruck „Zähigkeit" soll z. B. bisweilen ein hohes Formänderungsvermögen angeben, während in England „tenacity" lediglich Festigkeit bedeutet. Mit „zähe" werden auch solche Stoffe bezeichnet, die neben einem großen Formänderungsvermögen einen hohen Verformungswiderstand, d. i. aber ein hohes Arbeitsaufnahmevermögen, haben, also z. B. von Metallen Kupfer, Edelstähle usw. Die Worte „Plastizität", „Duktilität" und „Bildsamkeit" dienen einerseits zur Kennzeichnung eines hohen Formänderungsvermögens, anderseits eines geringen Verformungswiderstandes, was häufig, aber durchaus nicht immer, zusammengeht. Meist wird der Ausdruck „bildsam" für solche Stoffe gebraucht, die wie Ton sowohl einen geringen Verformungswiderstand als auch ein hohes Formänderungsvermögen haben. Ludwik[3]) bezeichnet das Formänderungsvermögen mit „Schmeidigkeit". Die englische Literatur unterscheidet „ductility" und „malleability". Und zwar bezeichnet nach Jeffries-Archer[4]) „malleability" das Formänderungsvermögen beim Walzen, Pressen usw., wobei etwa die Dicke, bis zu der ein Blech ausgewalzt werden kann, als Maßstab dient. Hingegen gibt „ductility" das Formänderungsvermögen beim Zugversuch, Biegeversuch usw. an und soll auch von der Festigkeit abhängen.

Stoffliche Durchdringung der Werkstoffprüfung.

Mit der formalen Erkenntnis der Bedeutung der verschiedenen Kennzahlen ist auch noch nicht alles getan. Es ergibt sich vielmehr noch die Notwendigkeit, bei einem so verwickelten Vorgange, wie es der Zerreißversuch ist, zwischen den eigentlichen (physikalischen) Stoffeigenschaften und dem, was der Zerreißversuch hinzugibt, zu trennen. Eine solche Trennung ist natürlich willkürlich und wird dem fortschreitenden Stand unserer Erkenntnis entsprechend abzuändern sein. Es erscheint jedoch höchst unzweckmäßig, von vornherein die außerordentlich zahlreichen Einflüsse, von denen die mechanischen Eigenschaften abhängig sind, zu berücksichtigen. Es läßt sich vielmehr ein gewisser Erscheinungskreis absondern, wo die einfache Annahme, daß wir es mit einem gleichmäßigen, mit den Grundeigenschaften behafteten Stoff zu tun haben, zur Erklärung der Erscheinungen im wesentlichen ausreicht.

Es ist dann wieder von Fall zu Fall zu berücksichtigen, wie weit die besonderen Eigentümlichkeiten des Stoffes mit hineinspielen. So nimmt unser wichtigster Werkstoff, der Stahl, in mancherlei Beziehung eine Sonderstellung unter den Stoffen ein, z. B. bezüglich der Unstetigkeiten an der Streckgrenze, die zum Teil in seinem eigenartigen Aufbau begründet ist. Den Aufbau des Stahls kann man vielfach mit Vorteil mit einem harten, spröden Skelett, das in eine weiche Grundmasse eingebettet ist, vergleichen. Eine stoffliche Durchdringung der Werkstoffprüfung ist heute eine anerkannte Notwendigkeit, die sich jedoch vielfach noch nicht auf die maßgebenden Stellen ausgewirkt hat. Dem Elastizitätstheoretiker und Materialprüfungsmann

[1]) G. Sachs: Stahl und Eisen Bd. 44, S. 941—946. 1924.

[2]) A. Martens: Mitt. d. Mat.-Prüfamt 1919, S. 279.

[3]) P. Ludwik: Z. f. Metallk. Bd. 14, S. 101—110. 1922; im Buch von G. Sachs und G. Fiek: „Der Zugversuch" ist auf S. 18 versehentlich der Ausdruck „Schmiegsamkeit" gebraucht worden.

[4]) Z. Jeffries und R. S. Archer: The Science of Metals, New York 1924.

Digitized by Google

sind heute noch die stofflichen Erscheinungen viel zu verwickelt, dem Metallographen und Physikochemiker die mechanischen Grundlagen zu fremd, als daß er sie in ausreichendem Maße berücksichtigen kann.

Ein Punkt schließlich muß noch besonders betont werden. Will man die Eigenschaften eines Stoffes als spezifisch für diesen Stoff ansehen, so muß man dafür sorgen, daß der Stoff in einem scharf erfaßbaren und leicht wieder herzustellenden „Grundzustand" vorliegt[1]). Dies ist z. B. der Fall, wenn ein gegossener Stoff, ähnlich wie es in der Praxis üblich ist, nach starker Durcharbeitung durch Walzen, Pressen, Schmieden usw., bei bestimmten Temperaturen geglüht wird. Von besonderer Wichtigkeit ist auch eine strenge Angabe der Versuchsbedingungen (Versuchsdauer, Probenform usw.), ohne deren Kenntnis ein Vergleich verschiedener Zahlenangaben völlig in der Luft schwebt.

Der Zugversuch am Flachstab.

Von **W. Kuntze** und **G. Sachs**[2]).

Der Zugversuch an Proben mit rechteckigem Querschnitt (Flachstäben) hat eine große praktische Bedeutung, da Bleche, Profilteile usw. meist in dieser Form auf ihre Festigkeitseigenschaften hin geprüft werden. Hat man jedoch die Möglichkeit, die Form des Probestabes für eine Untersuchung frei zu wählen, so zieht man einen Rundstab wegen der besseren Einspannungsmöglichkeit vor. Und da von vornherein nicht anzunehmen ist, daß der gleiche Werkstoff bei verschiedener Querschnittsform gleiche Festigkeitseigenschaften aufweist, sollten der Beurteilung eines Stoffes Versuche an Rundstäben zugrunde gelegt werden. Es entsteht dann die Frage, inwieweit die technologischen Kennziffern des Zugversuches, die an Flachstäben verschiedener Abmessungen ermittelt sind, mit denen von Rundstäben übereinstimmen.

Die im folgenden eingehend beschriebenen Versuche lassen erkennen, daß die Größe einiger Kennziffern bei Flachstäben, so der Dehnung und Bruchquerschnittsverminderung, von der Art der Messung abhängt.

Während einige Kennziffern, wie Streckgrenze, Festigkeit und in beschränkterem Maße auch die Dehnung, von der Gestalt des Querschnitts nicht merklich beeinflußt werden[3]), fällt die Bruchquerschnittsverminderung von Flachstäben um so kleiner aus, je breiter der Stab im Verhältnis zu seiner Dicke ist[4]), und sie ist auch für einen Vierkantstab quadratischen Querschnitts kleiner als für einen Rundstab aus gleichem Werkstoff. Durch Abänderung des Meßverfahrens läßt sich jedoch eine gewisse Übereinstimmung zwischen den Werten von Flachstäben und Rundstäben erreichen. Unter Zugrundelegung des jeweils vorhandenen Querschnitts für die Spannungsberechnung ist auch eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Formänderungskurven verschiedener Flachstäbe und den Kurven von Rundstäben vorhanden.

Für die vorliegende Untersuchung standen zunächst einige Flußstahlstäbe verschiedener Festigkeit zur Verfügung, deren Ergebnisse lediglich als Vorversuche ausgewertet wurden.

[1]) G. Sachs: Mechanische Technologie S. 228; F. Saeftel und G. Sachs: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 155f. 1925.

[2]) Original: Stahl und Eisen Bd. 47, S. 219—226. 1927.

[3]) J. Barba: Mem. Soc. Ing. Civ. 1180, I, S. 682—714; J. Barba und Duplaix: Comm. Mét. Essai 3. 1895; J. Bauschinger: Mitt. Mech. Techn. Lab. München, Heft 21. 1892; A. Martens: Handbuch der Materialienkunde (Berlin: Julius Springer 1898) S. 96; W. Gordon: Rev. Mét. 22, S. 686—693. 1925.

[4]) W. Gordon: a. a. O.

Digitized by Google

Weiter wurde reines Elektrolytkupfer[1]), das in Blechform (8 mm stark) vorlag, in Gestalt von Proportionalrundstäben von ungefähr 7,5 mm ⌀ und Flachstäben von den in Zahlentafel 1 wiedergegebenen Abmessungen untersucht.

Zahlentafel 1. Abmessungen der Probestäbe.

Probe Nr.	Dicke h mm	Breite b mm	Meßlänge l mm	Querschnitt f mm²	Dicke h / Breite b
1	8,11	8,09	90	65,6	1,003
2	8,11	11,04	105	89,5	0,734
3	8,10	15,06	125	122,0	0,538
4	8,09	19,95	140	161,4	0,406
5	8,08	25,07	160	202,6	0,323
6	8,06	30,07	180	242,2	0,268
7	3,67	13,96	80	51,3	0,263
8	3,68	19,91	95	73,4	0,185
9	3,69	24,93	105	92,1	0,148
10	3,49	29,80	115	104,0	0,117
11	Rundstäbe	7,41 ⌀	75	43,2	—
12	Rundstäbe	7,80 ⌀	80	47,8	—

Die Stäbe wurden nach der Bearbeitung sorgfältig bei 350° eine halbe Stunde in einem Heraeus-Ofen ausgeglüht, wobei sie durch Einwickeln in Papier und Kupferfolie und Einleiten von Stickstoff gegen Oxydation geschützt wurden.

Die Meßtechnik an Flachstäben.

1. Die Elastizitätsgrenze, Proportionalitätsgrenze, Streckgrenze und Festigkeit lassen sich an Flachstäben in ganz gleichartiger Weise wie an Rundstäben messen. Irgendeine Beeinflussung dieser Werte durch das Meßverfahren ist nicht erkennbar.

2. Für die Bestimmung der Verlängerungen und der Dehnung im Verlaufe des Versuches und nach dem Bruch werden an Probestäben Marken in gleichem Abstande (der möglichst in einem einfachen Verhältnis zum Durchmesser eines flächengleichen Rundstabes steht) eingeritzt[2]), und zwar werden z. B. im Staatlichen Materialprüfungsamt solche Marken bei Flachstäben nur an den Schmalseiten oder bei dünnen Blechen am Rande der Breitseiten aufgebracht. Dagegen haben wir Marken sowohl an beiden Schmalseiten als auch in der Mitte der Breitseiten eingeritzt, um etwaige Unterschiede zu beobachten. Sowohl für die Betrachtung der Dehnung als auch der Abmessungsänderungen ist es vorteilhaft, den Zugversuch in drei Abschnitte zu zerlegen, und zwar

1. in das Gebiet bis zu den beginnenden Einschnürungen,
2. in den Einschnürungsvorgang,
3. in den eigentlichen Bruch.

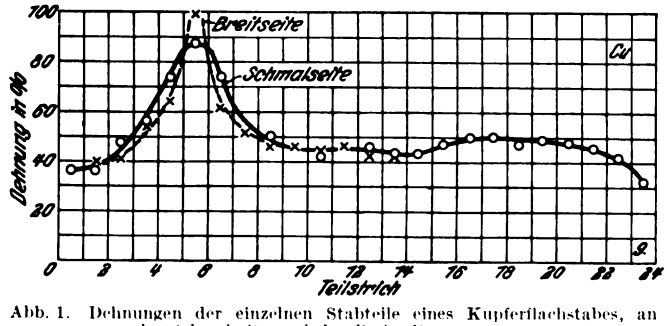


Abb. 1. Dehnungen der einzelnen Stabteile eines Kupferflachstabes, an der Schmalseite und der Breitseite gemessen.

Die vorliegenden Versuche lassen erkennen, daß es bis zum Beginn einer Einschnürung, also etwa bis zur Höchstlast[3]), keinen Unterschied ergibt, ob die Verlängerungen an der Breitseite oder an der Schmalseite gemessen werden.

Ist dagegen die Einschnürung schon erheblich fortgeschritten, so zeigen die Dehnungen der einzelnen Stabteile entsprechend Abb. 1, daß auf der Schmalseite ein größeres Stabgebiet an der Einschnürung beteiligt ist als in der Mitte der Breitseite. Dementsprechend sind aber im Gebiete der stärksten Einschnürung die Querschnittsteilchen in der Mitte der Breitseite stärker gereckt als auf der Schmalseite. Das be-

[1]) Das Elektrolytkupfer wurde uns freundlicherweise vom Kabelwerk Oberspree der AEG zur Verfügung gestellt. [2]) K. Memmler: Materialprüfungswesen (Sammlung Göschen 1921) S. 33.

[3]) G. Sachs: Ber. Werkstoffaussch. V. d. Eisenh. Nr. 58. 1925.

Digitized by Google

deutet, daß bei sehr kleinen Meßlängen die Dehnung kleiner ausfällt, wenn sie an der Schmalseite gemessen wird, als wenn sie an der Breitseite gemessen wird. Bei einer Stablänge $\mathfrak{l}$ gleich dem vierfachen Wert des Durchmessers d eines flächengleichen Rundstabes hat sich der Unterschied jedoch ausgeglichen. Die stärkere Reckung der Querschnittsteilchen in der Mitte der Breitseite führt auch dazu, daß der Bruch an dieser Stelle beginnt. Die Teilchen an der Schmalseite strecken sich dagegen noch um einen gewissen weiteren Betrag, ehe eine völlige Trennung des Probestabes in zwei Hälften erfolgt. Es entsteht daher im Verlauf des Trennungsvorganges in der Mitte der Breitseite ein Spalt, der (im Vergleich zum Querschnitt) um so weiter aufklafft, je breiter die Probe ist. Infolgedessen ist auch die an der Schmalseite gemessene Bruchdehnung größer als die an der Breitseite, wenn die Dehnung wie üblich aus der Summe der Verlängerungen beider Stabhälften bestimmt wird. Bei einer Meßlänge wie beim Normalstab und Proportionalstab ($\mathfrak{l}=10\,d$) beträgt dieser Unterschied jedoch für Kupferstäbe mit einem Verhältnis von Breite zu Dicke $<10:1$ nur 1% und fällt daher gegenüber der allgemeinen Streuung der Dehnungswerte nur wenig ins Gewicht. Dagegen würde die Art der Messung beim üblichen englischen 2″-Stab[1]) ($\mathfrak{l}=4{,}5\,d$) die Dehnung erheblicher beeinflussen (bis zu $2^1/_2$%).

3. Für die Feststellung der Bruchquerschnittsverminderung, die als Kennziffer eine ständig steigende Beachtung findet, sowie auch des wahren (effektiven) Spannungsverlaufes während des Versuches ist die Größe des jeweils tragenden Querschnitts zu bestimmen.

Die Versuche zeigen zunächst, daß bis zum Beginn einer Einschnürung die Seitenflächen der prismatischen Stäbe eben bleiben, und daß die Formänderung sich bei gleichem Werkstoff unabhängig von der Querschnittsform des Stabes in verhältnismäßig gleicher Weise auf die Dicke und Breite verteilt. Bei den hier untersuchten Kupferstäben zog sich die Dicke, deren Richtung in der ursprünglichen Dickenrichtung des Bleches lag, bis zum Einschnürbeginn um 1% stärker zusammen als die Breite, welcher Unterschied jedenfalls in der Verschiedenheit der Festigkeitseigenschaften in verschiedenen Richtungen des ursprünglich gewalzten Werkstoffes begründet ist[2]), denn auch die Rundstäbe nahmen beim Zugversuch einen entsprechenden elliptischen Querschnitt an. Bei den untersuchten Eisenstäben, die verschiedenen Profilen entnommen waren, war der Unterschied zwischen der Breitenänderung und der Dickenänderung naturgemäß von Fall zu Fall verschieden. W. Gordon[3]) fand bei seinem anscheinend einheitlichen Material durchweg eine um 10% größere Dickenänderung. Demnach kann angenommen werden, daß bei einem in allen Richtungen gleichbeschaffenen Stoffe sich bis zur Höchstlast Breite und Dicke gleich stark verjüngen. Die Erhaltung der Querschnittsgestalt und der Abmessungsverhältnisse weist darauf hin, daß auch die Spannungsverteilung über den Querschnitt gleichmäßig ist.

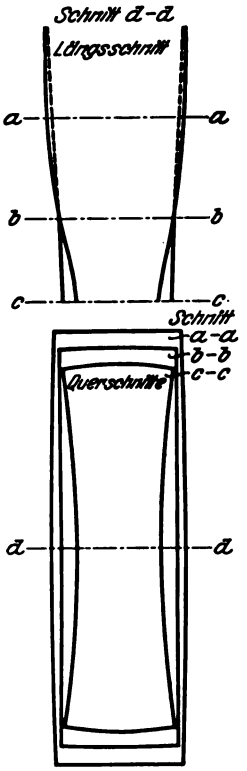


Abb. 2. Schnitte durch einen Fließkegel eines Flußeisenstabes nach dem Bruche mit einem ursprünglichen Verhältnis:
Breite : Dicke = 3 : 1

Über die Veränderungen der Querschnittsform in der Einschnürung geben uns Schnitte durch einen Fließkegel nach dem Bruch, wie sie in Abb. 2 für einen Eisenstab mit einem Ver-

[1]) Vgl. G. Sachs und G. Fick: Der Zugversuch (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1926) S. 219.

[2]) W. Müller: Forschungsarb. Gebiet Ingenieurwes., Heft 211. 1918; G. Sachs: Z. Metallk. Bd. 17, S. 187—193. 1925.

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

hältnis Breite zu Dicke = 3 : 1 wiedergegeben sind, am besten Aufschluß. Auf die Einzelheiten der Fließkegelform sei hier nicht weiter eingegangen, sondern lediglich auf die Veränderungen des weiterhin benötigten engsten Querschnitts c—c in Abb. 2; und zwar zeigt Abb. 2, daß der Querschnitt einerseits in der Einschnürung eine Verzerrung der Rechtecksgestalt erleidet und anderseits die Dicke dieses Querschnitts verglichen mit einem nahezu außerhalb der Einschnürung liegenden Querschnitt a—a (wenigstens in der Mitte), verhältnismäßig viel stärker abgenommen hat als die Breite: der Querschnitt ist insgesamt flacher geworden. Beides erfolgt in um so stärkerem Maße, je flacher der Stab ursprünglich ist, und naturgemäß um so stärker, je weiter die Einschnürung fortschreitet.

Abb. 3. Einfluß des Querschnittsmeßverfahrens auf die Bruchquerschnittsverminderung von Flachstäben verschiedener Breite.

Die Querschnittsverzerrung bedingt, daß eine genaue Querschnittsmessung umständlich wird. Es wurde daher untersucht, welche Abweichungen entstehen, wenn an Stelle des genauen Querschnitts[1]) das Produkt aus Breite und Dicke in der Mitte zugrunde gelegt wird. Die Abweichung zwischen dem wirklichen Querschnitt und diesem Produkt ist, wie Abb. 3 zeigt, beim Bruch um so größer, je flacher der ursprüngliche Stab ist. Bei Eisen ist der Unterschied größer als bei Kupfer. Beginnt man die Messungen mit Eintritt der Höchstlast, so fällt der Unterschied zwischen Eisen und Kupfer weg, wenn man anstatt beim Bruch die Querschnitte bei gleichweit fortgeschrittenem Fließkegel vergleicht, so daß es sich hier also anscheinend um ein für alle Werkstoffe gültiges Gesetz handelt.

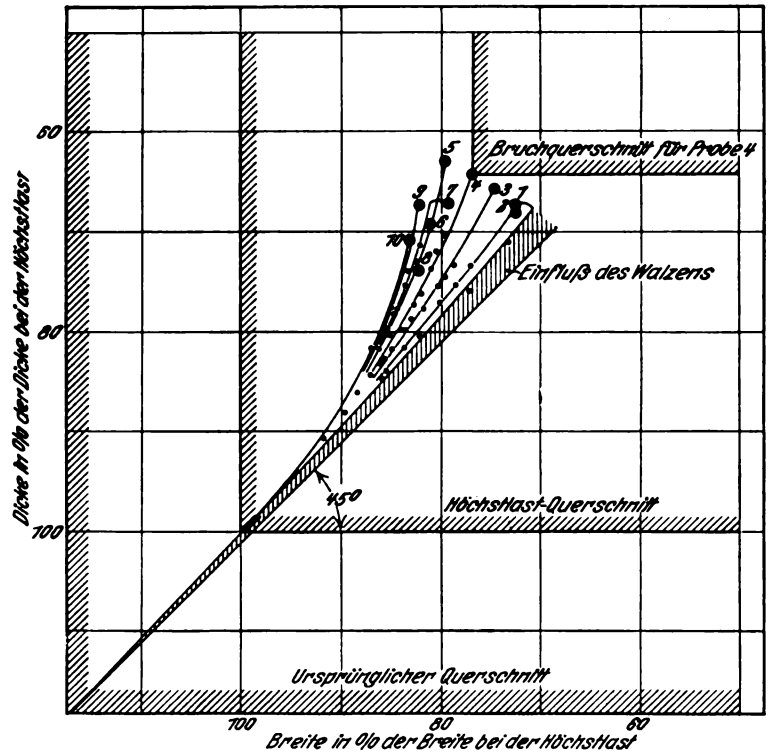


Abb. 4. Veränderung der Breite und Dicke von Kupfer-Flachstäben.

Ferner wurde der Verlauf der Breitenänderung und mittleren Dickenänderung genauer untersucht, mit dem Ziel, aus der Veränderung nur einer Abmessung den Querschnitt mit einer für praktische Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu ermitteln und

[1]) Dieser wurde mit Hilfe einer einfachen Planimetrierung durch Ausmessen der Dicke an den Rändern und 4 bis 8 anderen, im gleichen Abstande voneinander befindlichen Stellen bestimmt. Die Ungleichmäßigkeit der Breite wurde, da sie außer beim Quadratstab nicht ins Gewicht fiel, vernachlässigt. Besonders schwierig gestaltet sich die Messung der Bruchquerschnitte, insbesondere bei Kupfer, da Kupferstäbe meist schräg abreißen. Wir haben die Bruchquerschnitte auf umständliche Weise mit Hilfe einer Zeißuhr ausgemessen.

Digitized by Google

auf diesem Wege etwa ein Verfahren zur Bestimmung der Bruchquerschnittsverminderung von Blechen zu entwickeln. Abb. 4 veranschaulicht die Abmessungsänderungen in der Weise, daß die jeweilige mittlere Dicke in Abhängigkeit von der Breite (beide in Prozenten der Höchstlastwerte) aufgetragen ist. Die Kurve gibt also die Wanderung eines Eckpunktes des Rechteckes an, das dem engsten Querschnitt jeweils flächengleich ist. Abb. 4 läßt erkennen, daß bei den flacheren Stäben mit zunehmender Einschnürung die Breite immer mehr und mehr in der Verformung zurückbleibt, und sich schließlich nur noch die Dicke verringert (vgl. auch Abb. 5). Das bedeutet aber, daß jedenfalls die häufig leicht durchzuführende Messung der Breite allein für eine Querschnittsschätzung nicht in Frage kommt. Die Messung der Dicke anderseits, die für die Ermittlung des Querschnitts empfindlich wäre, ist, besonders nach dem Bruche, schwierig und ungenau. Eine zuverlässige Messung des Bruchquerschnitts von Blechen ist daher vorläufig nicht erreicht worden.

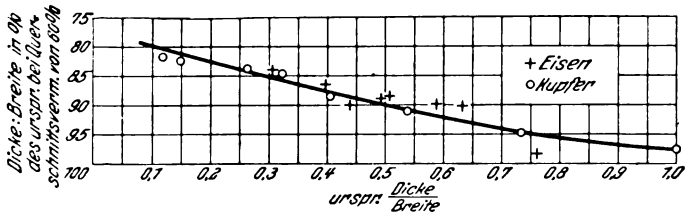


Abb. 5. Unterschiedliche Veränderung der Breite und Dicke von Flachstäben aus Kupfer und Eisen beim Zugversuch. (Bezogen auf eine Querschnittsverminderung von 60%.)

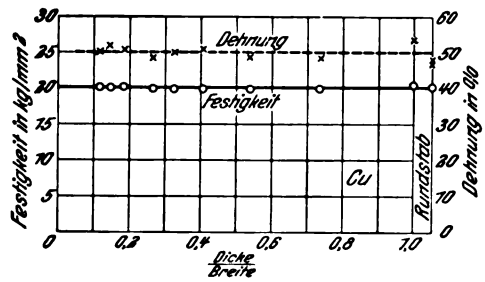


Abb. 6. Festigkeit (bei ruhender Maschine) und Dehnung von Rundstäben und Flachstäben verschiedener Breite aus Kupfer.

Einfluß der Querschnittsgestalt auf die Größe der Spannungen und Formänderungen.

Die absolute Größe des Querschnitts hat nach dem Kickschen Ähnlichkeitsgesetz, das durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt ist[1]), bei gleichem Verhältnis der Querschnittsmessungen keinen Einfluß auf die Spannungs- und Formänderungsgrößen. Eine weitere Bestätigung bringen die vorliegenden Versuche dadurch, daß die Dicke bei den schmaleren Stäben ungefähr 8 mm, bei den breiteren ungefähr 3,7 mm gewählt wurde, ohne daß die Versuche hierdurch irgendwie nachweisbar beeinflußt wurden. Über den Einfluß der Querschnittsform liegen ebenfalls verschiedene Untersuchungen vor, deren Ergebnisse durch die vorliegende Arbeit bestätigt und ergänzt werden.

Abb. 6 bringt eine Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Kennziffern für die Kupferstäbe, und Abb. 7 gibt die Spannungs-Dehnungskurven für einige Kupferstäbe wieder. Da die Versuche wegen der Ausmessung der Querschnitte unterbrochen werden mußten, wurden die Kräfte bei ruhender Belastung jedesmal 6 Min. nach Erreichung jeder Stufe (in einer 10-t-Maschine von Mohr & Federhaff mit Laufgewicht) bestimmt.

1. Die Spannungs-Dehnungskurven der verschiedenen Stäbe stimmen, wie Abb. 7 zeigt, bis zur Höchstlast gut überein und trennen sich dann ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit entsprechend dem Wert der Bruchdehnung.

2. Die Festigkeit (Höchstlast) ist entsprechend Abb. 6 von der Querschnittsgestalt unabhängig. Bei laufender Maschine, wobei ein Versuch ohne die Unterbrechungen etwa 10 Min. dauerte, war die Festigkeit 10% größer als bei ruhender Maschine.

Die Streckgrenze bei 0,2% oder bei 0,5% bleibender Dehnung ist nicht besonders ermittelt worden; aus den Kurven der Abb. 7 geht jedoch hervor, daß auch sie nicht in gesetzmäßiger Weise von der Form des Probestabes beeinflußt wird. Das gleiche gilt wahrscheinlich

[1]) Schrifttum: vgl. G. Sachs und G. Fiek: a. a. O., S. 9.

Digitized by Google

auch für die Elastizitäts- und Proportionalitätsgrenze, die jedoch für Stoffe wie Kupfer kaum Bedeutung haben.

Die Streckgrenze von weichem Stahl hängt in sehr verwickelter Weise von der Probenform ab. Hierbei kommt es anscheinend weniger auf die Gestalt des Querschnitts als auf die Gleichmäßigkeit der Spannungsverteilung an den Einspannungen an. Jede Störung der Gleichmäßigkeit wirkt sich in einer Herabsetzung der oberen Streckgrenze aus, während die untere Streckgrenze so gut wie unveränderlich ist. Da die Einspannung bei Rundstäben gleichmäßiger ist, ist auch ihre obere Streckgrenze in der Regel höher als die von Flachstäben. Eine eingehendere Untersuchung über diese Frage ist im Gange.

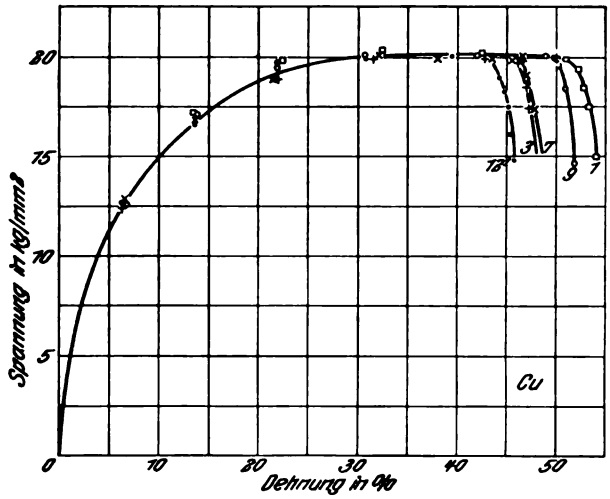


Abb. 7. Spannungs-Dehnungs-Kurven für einige Rundstäbe und Flachstäbe aus Kupfer.

3. Die Dehnung ist sowohl an der Breitseite als auch an der Schmalseite bestimmt worden. Der Höchstunterschied beträgt 1% bei einer Meßlänge von 10 *d*. Nach der Abnahme der Bruchquerschnittsverminderung mit wachsender Probenbreite wäre zu erwarten, daß auch die Dehnung für die breiteren Stäbe verhältnismäßig klein ausfällt, da der Beitrag der Einschnürung dann kleiner sein müßte als bei quadratischen Stäben. Dies ist in der Tat auch von Gordon[1]) beobachtet worden. Erfahrungsgemäß ist auch die Dehnung von Blechen verhältnismäßig gering gegenüber der von

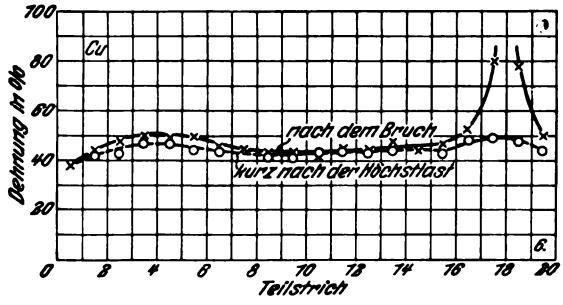


Abb. 8. Fortschreiten der Dehnungen der einzelnen Stabteile nach der Höchstlast.

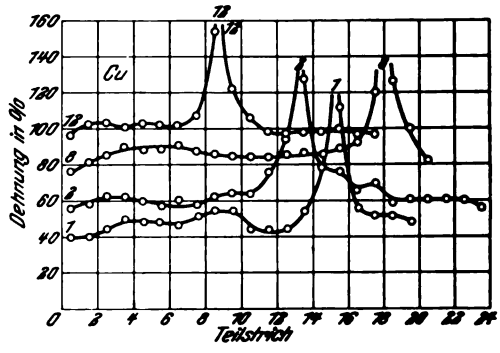


Abb. 9. Dehnungen der einzelnen Stabteile von Kupferstäben verschiedenen Querschnitts. (Die Kurven sind gegeneinander in der Höhenrichtung verschoben.)

Rundstäben aus gleichem Stoff. Doch ist hierbei noch zu beachten, daß solche Unterschiede auf einer verschiedenen Gefügeausbildung beruhen können, die wegen der Richtungsabhängigkeit der Kristalleigenschaften auch die Eigenschaften des Werkstoffes stark beeinflußt[2]).

Bei den Kupferstäben kommt ein gesetzmäßiger Einfluß der Stabform wegen einer großen Streuung der Dehnungswerte (46—54%) nicht zum Ausdruck. Diese Streuung ist um so verwunderlicher, als ganz besondere Sorgfalt auf die Herstellung der Probestäbe, insbesondere auf

[1]) W. Gordon: a. a. O.

[2]) Frhr. v. Göler und G. Sachs: Z. Phys. Bd. 41, S. 889—906. 1927.

Digitized by Google

die Innehaltung eines gleichen Querschnitts, und die Glühbehandlung gelegt wurde, so daß das Material der Proben als sehr gleichmäßig und auch feinkörnig angesehen werden konnte. Die Gründe für die Streuung werden aber offensichtlich, wenn die Verlängerung der verschiedenen Stabteile in der Gegend der Höchstlast beobachtet wird. Es zeigt sich dann, daß sich nach Erreichung der Höchstlast fast ausnahmslos mehrere Einschnürungen (Abb. 8 und 9) zu bilden pflegen, von denen jedoch nach einiger Zeit nur noch die eine Haupteinschnürung fortschreitet. Bemerkenswert ist hierbei auch die häufige Ausbildung einer zweiten Einschnürung dicht neben der Haupteinschnürung. Gerade die hohe Gleichmäßigkeit des verwendeten Kupfers scheint die Ausbildung mehrerer Einschnürungen zu fördern, deren Zahl und Größe nur den Gesetzen des Zufalls zu folgen scheint. Dementsprechend ist auch die Dehnung des Stabteiles zu beiden Seiten der Einschnürung von Fall zu Fall sehr verschieden (Abb. 9), worauf die große Streuung in der Dehnung zurückzuführen ist. Bei Flußeisen, einem ziemlich ungleichmäßigen Werkstoff, ist die Übereinstimmung verschiedener Zahlenangaben dagegen verhältnismäßig besser.

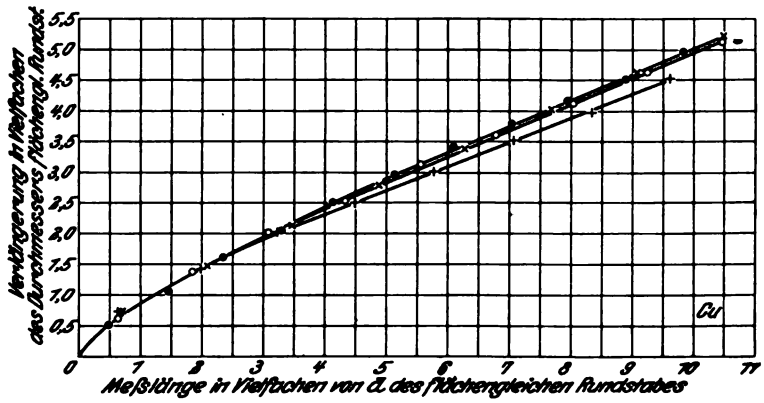


Abb. 10. Verlängerung von Kupferstäben in Abhängigkeit von der Meßlänge.

Wir kommen daher zu dem Schluß, daß gerade bei sehr gleichmäßigem Werkstoff die Dehnung von Fall zu Fall sehr verschieden ausfallen kann. Die Einschnürungen bilden sich bei gleichmäßigem Material erst nach Erreichung der Höchstlast aus; die Anwesenheit mehrerer Einschnürungen bedeutet dabei eine Vergrößerung der Dehnung, was die hohen Dehnungswerte besonders gleichmäßiger Stoffe erklärt. Bei ungleichmäßigerem Werkstoff ist dagegen anscheinend das Bestreben zur Ausbildung mehrerer Einschnürungen infolge einer von vornherein vorhandenen Bevorzugung eines Querschnitts geringer; und außerdem beginnt die Einschnürung dann schon häufig verfrüht, d. h. vor Erreichung der Höchstlast, und setzt damit die Gesamtdehnung herab[1]). Die untersuchten Eisenstäbe bestätigten die auch sonst häufig im Materialprüfungsamt gemachte Beobachtung, daß schlechte Bearbeitung (ungleichmäßiger Querschnitt) die Dehnung stark vermindert.

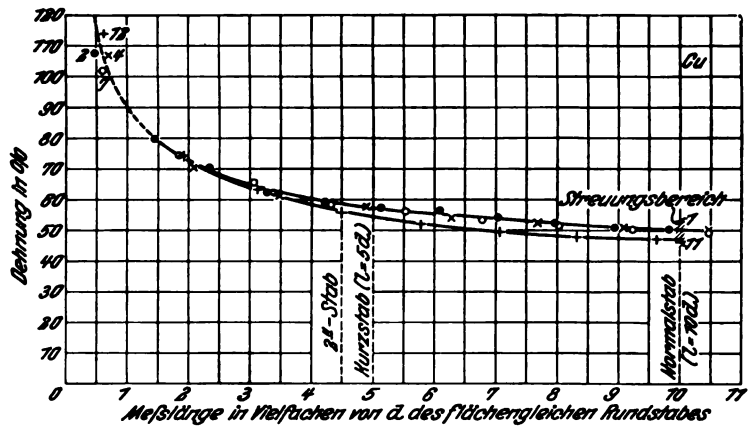


Abb. 11. Dehnung von Kupferstäben in Abhängigkeit von der Meßlänge.

[1]) G. Sachs: Ber. Werkstoffaussch. V. d. Eisenh. Nr. 58. 1925.

Digitized by Google

Trotz des Vorhandenseins mehrerer Einschnürungen ist die Dehnung der Stabteile zu beiden Seiten der Einschnürungsstelle noch merklich gleichmäßig. Aus Abb. 10, in der für einige Stäbe die Verlängerung in Abhängigkeit von der Meßlänge $\mathfrak{l}$ im Vielfachen n des Durchmessers d eines flächengleichen Rundstabes aufgetragen ist, entnehmen wir, daß von einem Abstande $2d$ von der Bruchstelle ab die Dehnung der übrigen Stabteile bis in eine Entfernung $2d$ von den Stabköpfen praktisch gleichmäßig ist. Die Kurven von Rund- und Flachstäben unterscheiden sich nicht voneinander, soweit die große Streuung in der Größe der Dehnungswerte einen Schluß zuläßt.

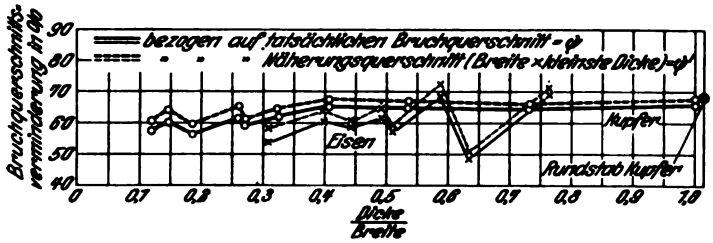


Abb. 12. Bruchquerschnittsverminderung von Flachstäben verschiedener Breite von Eisen und Kupfer.

Für die Abhängigkeit der Dehnung von der Meßlänge, die in Abb. 11 für die gleichen Stäbe wie in Abb. 10 wiedergegeben ist, ergibt sich hieraus, daß bei Meßlängen über die $4d$ Verlängerung $\Delta\mathfrak{l}$ von ausgeglühten Kupferstäben mit der Meßlänge $\mathfrak{l}$ in folgender linearer Beziehung[1]) steht:

$$\Delta\mathfrak{l} = \Delta_0 + \mathfrak{l} \cdot \delta_g,$$

worin Δ_0 den Beitrag der Einschnürung angibt und δ_g die sogenannte gleichmäßige Dehnung ist.

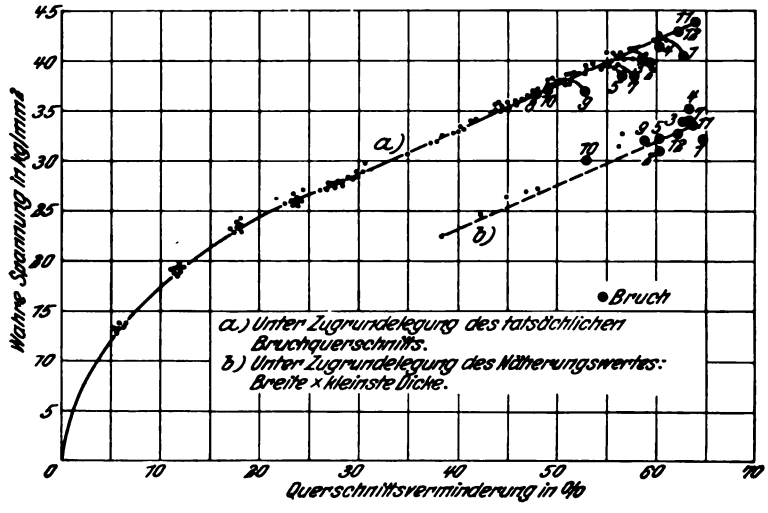


Abb. 13. Wahre Zugkurven für Rundstäbe und Flachstäbe aus Kupfer.

Dementsprechend gilt für die Dehnung δ die Beziehung:

$$\delta = \frac{\Delta\mathfrak{l}}{\mathfrak{l}} = \frac{\Delta_0}{\mathfrak{l}} + \delta_g. \quad (1)$$

Der Beitrag der Einschnürung Δ_0 kann den Kurven in Abb. 10 zu etwa 0,7—0,8d (worin d der Durchmesser eines flächengleichen Rundstabes ist) und δ_g zu 40 - 46% entnommen werden.

Bei Probestäben aus Flußeisen ist die Beziehung (1) weniger gut erfüllt als bei Kupfer, oder gilt vielleicht erst von großen Meßlängen ab. In der Darstellung der Verlängerungen der einzelnen Stababschnitte, wie sie für Abb. 1, 8 und 9 gewählt ist, nimmt der Einschnürbereich bei Flußeisen einen viel größeren Raum ein als bei Kupferstäben[2]); auch der übrige Teil der Kurve ist nicht wie bei Kupfer nahezu wagerecht, sondern immer noch schwach nach den Enden zu geneigt. Daher gilt nach

[1]) J. Bauschinger: a. a. O.; A. Martens: a. a. O., S. 95; M. Rudeloff: Mitt. Materialprüf. Bd. 34, S. 206—257. 1916. Forschungsarb. Gebiet Ingenieurwes. Heft 215. 1919; St. u. E. Bd. 37, S. 324—330 und S. 374—381; 1917; F. Sacftel und G. Sachs: Z. Metallk. Bd. 17, S. 155—161, 258—264 und 294—298. 1925.

[2]) G. Sachs und G. Fick: a. a. O., S. 29.

Digitized by Google

anderen Verfassern[1]) für Flußeisen, wenigstens für kleine Meßlängen, eine Beziehung zwischen Dehnung und Meßlänge, die mit zunehmender Meßlänge langsamer zunimmt, als durch Gleichung (1) angegeben:

$$\delta = \frac{\sqrt{l}}{a} + b, \tag{2}$$

worin a und b Materialkonstanten sind.

4. Die Bruchquerschnittsverminderung ψ fällt entsprechend Abb. 12 um so kleiner aus, je breiter der Stab im Verhältnis zu seiner Dicke ist. Bei Stab 10 mit $h/b = 0{,}12$ ist ψ auf 57% gesunken gegenüber etwa 65% beim Stab mit quadratischem Querschnitt. Auch dieser Wert ist noch um einige Einheiten kleiner als die Bruchquerschnittsverminderung des Rundstabes [$\psi \sim 68\%$[2])].

Der Bruch erfolgt demnach bei Flachstäben verhältnismäßig früher als bei Rundstäben (vgl. Abb. 13), und zwar um so früher, je breiter sie sind.

Aus der Untersuchung geht weiterhin hervor, daß bis zur Höchstlast bzw. bis zum Beginn der Einschnürung Flach- und Rundstäbe sich ganz gleichartig verhalten, so daß anzunehmen ist, daß bei Stoffen ohne örtliche Einschnürung die Bruchquerschnittsverminderung von der Querschnittsgestalt unabhängig ist. Dementsprechend müßte der Einfluß der Querschnittsform um so größer sein, je stärker sich ein Stoff bis zum Bruch einschnürt.

Man kommt nun bei Flachstäben gerade dann den Werten des Rundstabes näher, wenn man der Berechnung der Bruchquerschnittsverminderung die kleinste Dicke (in der Mitte der Breitseite gemessen) des Bruchquerschnitts zugrunde legt und auf eine genaue Querschnittsbestimmung verzichtet. Wie Abb. 12 zeigt, nähern sich die auf einen Bruchquerschnitt = Breite × Dicke bezogenen Werte ψ' der Flachstäbe der Bruchquerschnittsverminderung des Rundstabes, und der Abfall mit zunehmender Probenbreite wird geringer, da der Unterschied zwischen der wirklichen Bruchquerschnittsverminderung und dem Annäherungswert entsprechend Abb. 3 mit abnehmendem Verhältnis Dicke zu Breite zunimmt.

Die Verwendung des Annäherungswertes (Breite × kleinste Dicke) ist nicht so willkürlich, wie es zunächst erscheint, wenn man bedenkt, daß der Bruch durch den Zustand der stärkst beanspruchten Stelle, also der Mitte der Breitseite, und nicht durch den mittleren Zustand über den ganzen Bruchquerschnitt bestimmt sein wird. Und das Produkt Breite × kleinste Dicke wird der Querschnittsverminderung der am stärksten gereckten Fasern in der Mitte der Stäbe sicherlich besser gerecht als der tatsächliche Bruchquerschnitt. Als Eigenschaften eines Stoffes sind diejenigen anzusehen, die durch einen Zugversuch am Rundstab bestimmt sind; es empfiehlt sich deshalb, auf eine genauere Ausmessung des Bruchquerschnitts zu verzichten und einfach mit den kleinsten Abmessungen zu rechnen, die den Werten des Rundstabes näherkommen als die tatsächlichen.

5. Die beim Zugversuch in Erscheinung tretenden Stoffeigenschaften werden am vollständigsten durch die „wahre Zugkurve“ gekennzeichnet, wobei die auf den jeweils vorhandenen Querschnitt bezogene „wahre“ (effektive) Spannung in Abhängigkeit von der Querschnittsverminderung aufgetragen wird[3]). Mit Ausbildung einer Einschnürung ist jedoch die Span-

[1]) C. v. Bach und R. Baumann: Z. V. d. I. Bd. 60, S. 854—860. 1916; M. Rudeloff: a. a. O.; W. Gordon: a. a. O.

[2]) Die Unsicherheit der Bruchquerschnittsbestimmung infolge der schwierigen Messung macht höchstens 2 Einheiten aus.

[3]) W. v. Moellendorff und J. Czochralski: Z. V. d. I. Bd. 57, S. 931—935. 1913; G. Sachs und G. Fiek: a. a. O., S. 36.

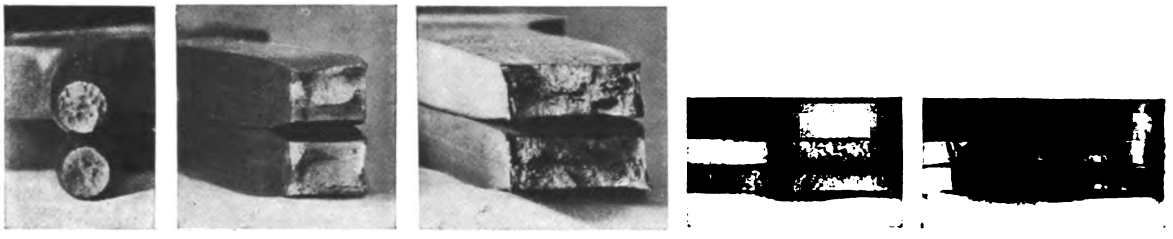
Digitized by Google

nungsverteilung über den Querschnitt nicht mehr gleichmäßig[1]). Es fragt sich daher wieder, ob für die Berechnung der Spannungen und Querschnittsverminderungen der genaue Querschnitt erforderlich ist, oder ob der Annäherungswert Breite × kleinste Dicke ausreichend ist, da ja auch im ersten Falle Spannungen und Querschnittsverminderungen nur Mittelwerte über den ganzen Querschnitt darstellen.

Die bei genauer Querschnittsmessung ermittelten Kurven der einzelnen Stäbe lassen sich nach Abb. 13a durch eine einzige Kurve wiedergeben. Nur enden die Kurven bei den flacheren Stäben entsprechend ihrer geringen Bruchquerschnittsverminderung (vgl. Abb. 12) verhältnismäßig früh. Die Nähe des Bruches macht sich auch in einer Abbiegung der Kurven nach unten bemerkbar.

Die Benutzung des Annäherungsquerschnitts bewirkt, daß die zu jeder Ablesung zugehörigen Spannungen und Querschnittsverminderungen vergrößert werden. Die Versuchspunkte werden dadurch angenähert in Richtung der Kurve a verschoben, und zwar um so weiter, je flacher der Stab ist. Die Kurvenendpunkte (Bruch) der verschiedenen Flachstäbe rücken daher näher aneinander und an das Kurvenende des Rundstabes heran (vgl. Abb. 13b). Auch hier führt der Annäherungsquerschnitt zu Ergebnissen, die denen des Rundstabes am nächsten kommen.

6. Zum Schluß sei noch kurz auf die Ausbildung der Bruchflächen eingegangen. Die Beurteilung des Bruches ist eine der dunkelsten Fragen der Werkstoffprüfung. Die vorliegenden



Stab 12 2 4 8 10

Abb. 14. Ausbildung des Bruches bei Rundstäben und Flachstäben aus Kupfer.

Versuche sowie die Betrachtung zahlreicher, im Materialprüfungsamt zerrissener Flachstäbe und Bleche aus verschiedenen Stoffen lassen erkennen, daß u. a. auch die Querschnittsform das Bruchaussehen in einer von vornherein nicht vorauszusehenden Weise beeinflußt. Bei den Kupferstäben wenigstens reißen, wie Abb. 14 zeigt, nur Rundstäbe und Flachstäbe mit einem Verhältnis Breite zu Dicke = 1 : 1 bis 2 : 1, in der (für Kupfer eigentümlichen) Trichtergestalt quer zur Achse, die in dieser Form auch bei vielen anderen reinen Metallen auftritt[2]). Flachere Stäbe weisen im Gegensatz zum Trichter eine annähernd ebene Bruchfläche auf, die schräg unter rd. 45° zur Breitseite geneigt liegt. Bei dünnen Blechen schließlich erfolgt die Trennung meist so, daß die annähernd ebene Bruchfläche unter verschiedenen Winkeln zur Schmalseite geneigt verläuft. Eisenbleche weisen eine ähnliche Lage der Bruchfläche im Probestabe wie Kupferbleche auf; jedoch tritt bei Eisen bei allen Querschnittsformen überwiegend die Trichterausbildung ein, während annähernd ebene Bruchflächen im Gegensatz zu Kupfer und anderen reinen Metallen selten zu beobachten sind.

---

[1]) J. Barba: a. a. O.; P. Ludwik: Elemente der Technologischen Mechanik (Berlin: Jul. Springer 1909); E. Siebel: Ber. Werkstoffaussch. V. d. Eisenh. Nr. 71. 1825.

[2]) Vgl. G. Sachs und G. Fick: a. a. O., S. 65.

Digitized by Google

Zusammenfassung.

1. Bei Flachstäben bleiben bis zur Höchstlast die Gestalt und das Abmessungsverhältnis des Querschnitts annähernd erhalten. Mit zunehmender Einschnürung verzerrt sich die Querschnittsgestalt, und die Dicke nimmt stärker ab als die Breite. Der Bruch beginnt in der Mitte der Breitseite. Die Größe der Bruchdehnung und Bruchquerschnittsverminderung hängen von der Art der Messung ab.

2. Streckgrenze und Festigkeit von Flachstäben (aus Kupfer) und Rundstäben sind gleich. Die Querschnittsverminderung und wahrscheinlich auch die Dehnung nehmen bei Flachstäben mit zunehmender Breite ab. Die Querschnittsverminderung eines Vierkantstabes ist geringer als die eines Rundstabes.

3. Die Querschnittsverminderung von Flachstäben nähert sich der von Rundstäben, wenn an Stelle des genauen Querschnitts mit der kleinsten Dicke gerechnet wird.

4. Kupfer neigt infolge hoher Gleichmäßigkeit (im Gegensatz zu Eisen) zur Bildung mehrerer Einschnürungen, wodurch die Dehnungswerte stark streuen.

Beitrag zum Härteproblem.

Von **G. Sachs**[1]).

Theoretische Vorstellungen über die Härte.

Bei der hohen praktischen Bedeutung der Eindruckhärteprüfung für die Technik sind zahlreiche theoretische und experimentelle Ansätze zu einer systematischen Grundlegung der Härte unternommen worden. Da eine experimentelle Klärung des Materialflusses bei plastischen Verformungsvorgängen bisher nicht erreicht worden ist, haben theoretische Vorstellungen, besonders diejenigen von Hertz[2]) und Prandtl[3]) weitgehende Aufmerksamkeit gefunden.

Während Hertz auf Grund elastizitätstheoretischer Betrachtungen aus der Größe der Kraft beim Eintritt der ersten bleibenden Formänderungen eine Härteziffer entwickelt, versucht Prandtl die Härte aus dem plastischen Gleichgewichtszustand eines Körpers abzuleiten.

Die Arbeiten von Hertz haben sehr befruchtend gewirkt, und verschiedene weitverbreitete Härteprüfverfahren führen wahrscheinlich mehr oder weniger unmittelbar auf seine Untersuchungen zurück. Seine Vorstellung von der Existenz einer theoretisch begründbaren „absoluten" Härteziffer haben sich jedoch als unhaltbar erwiesen[4]).

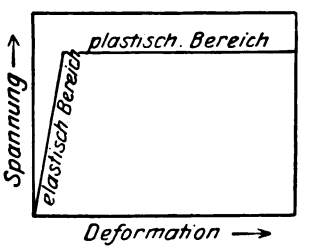


Abb. 1. Hypothetische Spannungs-Deformationskurve für den „ideal-plastischen" Stoff.

Prandtl nimmt für den Eindruck eines starren Stempels in prismatische Körper mit verschieden geneigten Begrenzungen eine Aufteilung in plastische und elastische Bereiche vor, die mit den von ihm entwickelten Gleichungen in Übereinstimmung steht. Unter der Annahme einer konstanten Schubspannung im plastischen Bereich läßt sich dann der Widerstand des Körpers, seine „Härte", berechnen. Dabei geht Prandtl von der Vorstellung eines „ideal-plastischen" Stoffes aus, bei dem entsprechend Abb. 1 nach Erreichung eines bestimmten kritischen Wertes der Schub-

[1]) Original: Z. f. techn. Physik Bd. 8, S. 132—141. 1927.

[2]) H. Hertz: J. reine angew. Math. Bd. 92, S. 156—171. 1881; Verh. Ver. Bef. Gewerbefleiß 1882, S. 449; Gesammelte Werke Bd. 1.

[3]) L. Prandtl: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1920, S. 74; Z. ang. Math. Mech. Bd. 1, S. 15—20. 1921.

[4]) Vgl. P. Ludwik: Z. öst. Ing. Arch. V. Bd. 59, S. 191—196, 205—209. 1907; G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, S. 67, Leipzig 1927.

Digitized by Google

spannung eine Spannungserhöhung ausgeschlossen wird. Die Untersuchung erstreckt sich auf das ebene Problem, wobei der Körper in der Längsrichtung des Stempels als unendlich ausgedehnt angenommen wird. Versuche von Nadai[1]) an Körpern aus Flußeisen standen in Übereinstimmung zu den Anschauungen Prandtls.

Versuchsdurchführung.

Von den technischen verwendeten Metallen zeigt kohlenstoffarmes Eisen in seinem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem hypothetischen ideal-plastischen Stoffe. Nach Erreichung der Streckgrenze fließt das Material, wie Abb. 2 zeigt, unter nahezu gleichbleibender Spannung weiter, ehe nach einer Deformation von einigen Prozenten der Spannungsanstieg, die „Verfestigung" einsetzt. Die meisten Metalle, wie z. B. Kupfer, zeigen jedoch entsprechend Abb. 2 im Gegensatz zu Stahl keine ausgesprochene Grenze zwischen einem elastischen und plastischen Bereich, sondern ein allmähliches Einsetzen bleibender Verformungen unter ständig wachsenden Spannungen.

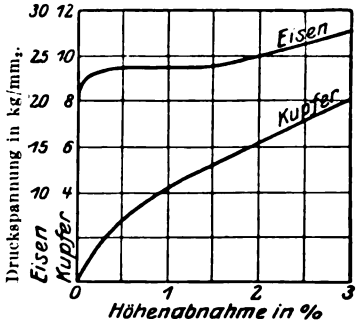


Abb. 2. Spannungs-Deformationskurven für Eisen und Kupfer bei Stauchversuchen.

Um die Anwendbarkeit der Prandtl-Nadaischen Versuchsart zu prüfen, wurden daher eine Reihe von Versuchen an Kupfer und Flußeisen durchgeführt[2]). Ausgehend den Versuchen, wie sie schon Nadai ausgeführt hat, war hierbei eine schrittweise Annäherung an die technische Form der Härteprüfung beabsichtigt. Wegen großer experimenteller Schwierigkeit — hauptsächlich infolge der unvermeidlichen Ungleichmäßigkeit des Materials, die bei den kleinen in Frage kommenden Formänderungen stark in Erscheinung trat — konnten jedoch bisher nur von einem kleinen Teil der Versuche brauchbare Ergebnisse gewonnen werden.

Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich einerseits auf den Nachweis der Form des plastizierten Bereichs, andererseits auf den Widerstand mit wachsender Eindruckstiefe bei verschiedener Gestalt der gedrückten Körper.

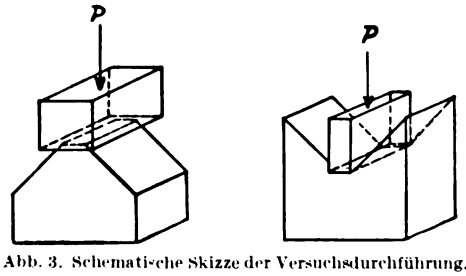


Abb. 3. Schematische Skizze der Versuchsdurchführung.

Die Versuche wurden größtenteils an prismatischen Körpern mit einer Druckfläche von etwa 5,6 mm Breite und 15 mm Länge durchgeführt (Abb. 3). Der Neigungswinkel ϑ der Begrenzungsfläche zur Senkrechten bewegte sich zwischen 0° (gewöhnlicher Druckversuch) und 145°. Abb. 14 zeigt einige der verwendeten Flußeisenkörper nach dem Versuch.

Die verhältnismäßig geringe Länge der Körper war aus experimentellen Gründen gewählt worden, da die Versuche bei größerer Probenlänge schwierig sauber durchzuführen sind. Es könnte dabei der Einwand erhoben werden, daß die Länge zu gering ist, um die Bedingungen des ebenen Problems zu gewährleisten. Kontrollversuche mit verschiedenen Körpern (bis 42,5 mm Länge bei 5,6 mm Breite der Druckfläche und 48 mm Länge bei 3 mm Breite) ließen jedoch keinen sicheren Einfluß der Probenlänge erkennen; die Abweichungen lagen teils zu höheren,

[1]) A. Nadai: Z. ang. Math. Mech. Bd. 1, S. 20—28. 1921.

[2]) Das Material ist freundlicherweise von den Firmen Kabelwerk der AEG Berlin und Krupp, Essen zur Verfügung gestellt worden. Das Kupfer wurde vor dem Versuch bei 550°, $^1/_2$ Stunde geglüht. Flußeisen (Weicheisen WW) gelangte im Anlieferungszustand (geglüht) zur Verwendung.

Digitized by Google

teils zu niedrigeren Spannungen hin. Im großen ganzen dürfte bei sehr langen Körpern nach gleicher Eindrucktiefe der Widerstand etwas höher — vielleicht um etwa 10% — angenommen werden, als bei den hier wiedergegebenen Versuchen. Das Ergebnis wird hierdurch nicht wesentlich beeinflußt. Die Versuche dürften daher auch mit gewisser Annäherung für den unendlich langen Körper gelten, bei dem allein — streng genommen — das ebene Problem zutrifft, wofür Prandtl seine Rechnungen durchgeführt hat.

Bei den Versuchen wurden die Körper entsprechend Abb. 3 durch einen runden oder prismatischen Stahlstempel in steigendem Maße zusammengedrückt; und bei einer Reihe von Lasten die Abmessungen (mittels einer Mikrometerschraube und eines Meßmikroskops von Reichert) bestimmt. Nach den Versuchen wurden die Körper, um eine Rekristallisation des plastizierten Teils hervorzurufen, erhitzt, und zwar Kupfer auf 750—900°, Eisen auf 800—830°, der Höhe nach in der Mitte zerschnitten und die Querschnitte angeätzt[1]). Von Eisen wurden auch ungeglühte Querschnitte nach den Verfahren von Fry[2]) behandelt, um Fließfiguren im Innern zu beobachten. Als Enddeformation wurde mit Rücksicht auf die Rekristallisation für Kupfer 0,25 mm = 0,45% der Breite, für Eisen 0,5 mm gewählt. Der höhere Wert für Eisen erklärt sich daraus, daß bei Eisen schwach deformierte Stellen wegen der Existenz der Umwandlung nicht zur Rekristallisation gebracht werden können. Kupfer rekristallisiert dagegen, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, oberhalb 800° schon bei den geringsten Deformationen.

Nachweis des deformierten Bereichs durch Rekristallisation.

Durch Rekristallisation läßt sich der plastizierte Bereich einer vor dem Versuch ausgeglühten Metallprobe nach dem Erwärmen auf höhere Temperaturen nachweisen. An den Stellen, die Deformationen erlitten haben, entstehen dann neue Kristallkörner. Wird daher ein Körper mit gleichmäßig feinem Korn einem Stempeleindruck ausgesetzt und erhitzt, so entsteht entsprechend Abb. 3—10 eine rekristallisierte Zone mit grobkörnigem Rand. Dabei sind nach den Gesetzen der Rekristallisation die Kristalle dort am gröbsten, wo die Verformung am kleinsten war, soweit die Verformung überhaupt ausreicht, um eine Rekristallisation hervorzurufen.

Vergr. 2×

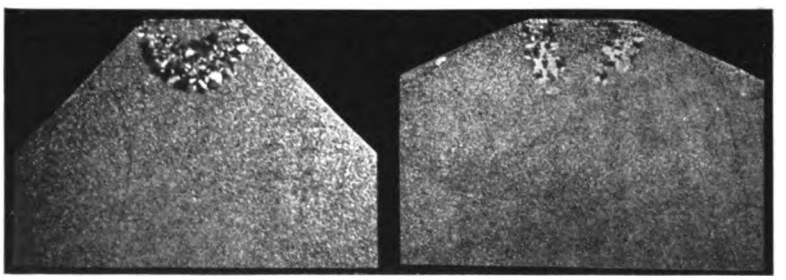


Abb. 4. Gedrückter Eisenkörper; bei 830°, 1/2 Std. geglüht.

Abb. 5. Gedrückter Eisenkörper; bei 800° 1/2 Std. geglüht.

Aus den Versuchen an Körpern, die oben horizontal oder nur wenig abweichend davon begrenzt waren, ergeben sich, wie z. B. Abb. 5, 6, 7 und 10 zeigen, für die Grenzen des plastizierten Bereichs im Querschnitt nahezu Kreise. In Abb. 11 sind die einzelnen Zonen der Größe des Kornes, also dem Betrage der Plastizierung nach schematisch wiedergegeben und entsprechend schraffiert. Die stärkste und daher zuerst verformte Zone erstreckt sich sichelförmig um einen Halbkreis unterhalb des Schneideneindrucks. Darüber bleibt besonders deutlich bei Eisen (Abb. 4 und 5) und bei Kupfer nach kleinen Eindrücken (Abb. 6) ein schmales unrekristallisiertes,

[1]) Als Ätzmittel wurde für Kupfer Kupferammoniumchlorid, 50% Salzsäure, verd. Salpetersäure, für Eisen Kupferchlorid in 50% Salzsäure, konz. Salzsäure, gewählt.

[2]) A. Fry: Krupp Monatsh. Bd. 2, S. 117—126. 1921; Stahleisen Bd. 41, S. 1093—1097. 1921.

Digitized by Google

also unverformtes Kissen zurück. Die Grenze des plastizierten Bereichs berührt die Oberfläche sehr dicht neben den Schneidenkanten, so daß das zusammengedrückte Material nur in je einen schmalen Streifen unmittelbar neben der Schneide nach oben heraustritt. Ähnlich ist auch nach Abb. 8 und 9 die rekristallisierte Zone bei Schneiden und Kegeln verschiedener Gestalt, die in entsprechend ausgearbeiteten Körpern und in eben begrenzte Körper eingedrückt werden. Und zwar zeigen Abb. 8 und 9 Körper, bei denen vor der Durchführung des Versuches ein Voreindruck

Vergr. $2^1/_2\times$

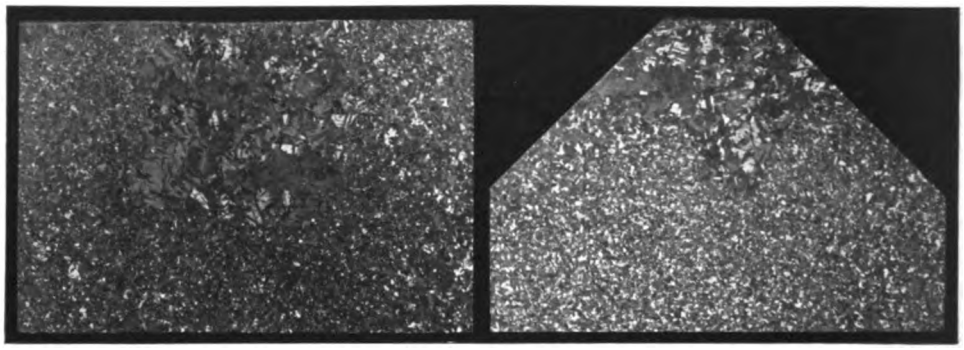


Abb. 6. Gedrückte Kupferkörper; bei 750°, $^1/_4$ Std. geglüht.

im hartgezogenen Material erzeugt wurde. Nach dem Ausglühen tritt in diesem Falle kein grobes Korn auf, weil die Verformung durch den Eindruck das gezogene, also stark vorverformte Material trifft. Ohne Voreindruck fällt die rekristallisierte Zone aber auch ganz ähnlich aus, wie in Abb. 8 und 9. Bei dem Kupferkörper in Abb. 6 mit steileren Begrenzungsflächen geht die stärkst plastizierte Zone spitz und tief in den Körper hinein und tritt auch nach den Seiten in ziemlicher Breite heraus. Bei Körpern, die im Vergleich zur Breite des Stempels verhältnismäßig niedrig sind, reicht nach Abb. 10 die plastizierte Zone bis zum Fuß hindurch, wo sie sich wieder verbreitert.

Vergr. 3×

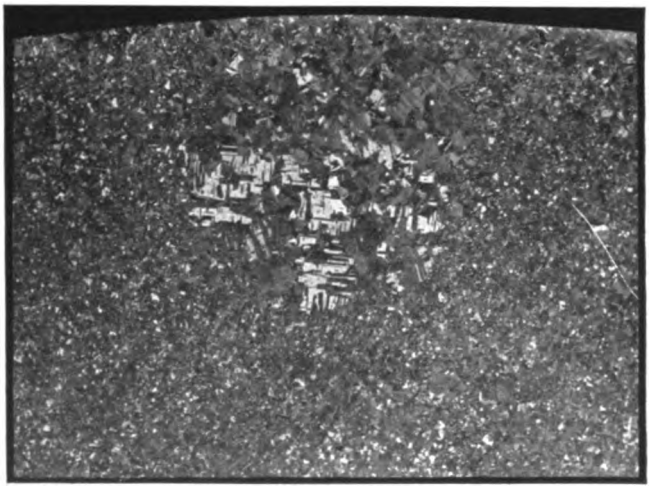


Abb. 7. Gedrückter Kupferkörper; bei 850°, $^1/_4$ Std. geglüht.

Der beschriebene Befund widerspricht der Theorie Prandtls, die durch Abb. 12 veranschaulicht ist. Die plastizierte Zone drückt sich nicht in Form von Keilen zu beiden Seiten des Stempels heraus, sondern hat im Querschnitt die Gestalt einer von Kreisen begrenzten Fläche. Wie genau die Grenze einem Kreis entspricht, zeigt die Nachzeichnung der Abb. 10 in Abb. 13.

Die Beobachtungen an horizontal begrenzten Körpern stehen dagegen in Übereinstimmung mit Nadais Zeichnungen der Fließfiguren an den Stirnflächen gedrückter Flußeisenkörper und seinen mathematischen Betrachtungen über die Spannungsverteilung bei rein elastischer Beanspruchung. Danach ergibt sich das halbkreisförmige Gebiet unter dem Eindruckstempel, in dem plastische Verformungen zuerst auftreten, einfach als die Kurve der größten maximalen Schub-

Digitized by Google

spannungen bei Beanspruchung durch eine gleichmäßig verteilte Last auf der Schneidenberührungsfläche. Die weiteren Kreisbögen, die in Abb. 11 die Bereiche verschieden starker Verformung begrenzen, entsprechen den elastizitätstheoretisch berechneten Kurven konstanter größter Schubspannung. Sie gehen theoretisch durch die Kanten der Schneide, was auch tatsächlich, z. B. nach Abb. 10 annähernd der Fall ist. Der große Radius des äußersten Begrenzungskreises erklärt sich aus der physikalischen Erscheinung der Verfestigung. Durch bleibende Verformungen werden die davon betroffenen Stoffteilchen härter und die Verformung greift auf einen weiteren Bereich über. Bei Kupfer gehen die Deformationen tiefer in das Material hinein als bei Eisen, da Kupfer die Eigenschaft der Verfestigung in stärkerem Maße besitzt. Wie der Befund bei einem verfestigungsunfähigen Körper nach stärkerer Plastizierung aussehen würde, ist schwer vorstellbar.

Vergr. 3,1×

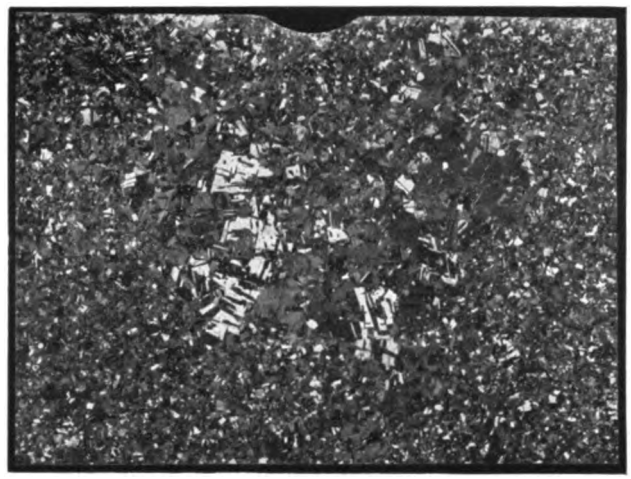


Abb. 8. Kupferkörper mit Walzeneindruck. Geglüht bei 750°, ¹/₂ Std.

Bei verfestigungsfähigen plastischen Stoffen dürfte danach die Plastizierung in der Weise vor sich gehen, daß zunächst die Stellen größter gleicher Schubspannung bleibend verformt werden. Und zwar sind dies nach Abb. 5 offenbar die Kreisbogenteile unmittelbar an den Stempelkanten, die infolgedessen auch zuerst rekristallisieren. Wegen der Starrheit des Stempels ist nämlich die Belastung an den Kanten größer als in der Mitte. Bei fortschreitender Belastung erweitert sich dann der plastische Bereich nach oben und unten anscheinend in der Weise, daß die Umgrenzungen angenähert Linien gleicher maximaler Schubspannung im ursprünglichen elastischen Spannungszustande bei gleichmäßig verteilter Last bleiben.

Vergr. 3,8×

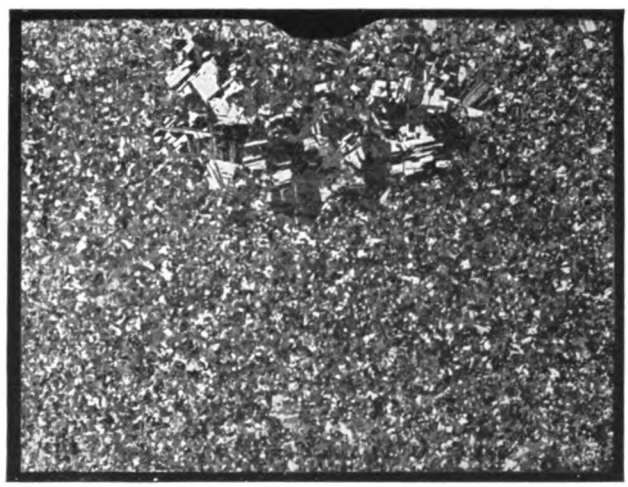


Abb. 9. Kupferkörper mit Kugeleindruck. Geglüht bei 750°, ¹/₄ Std.

Fließfiguren.

Nadai glaubt die Gestalt der bei den Versuchen an Flußeisenkörpern auftretenden Fließfiguren als Bestätigung der Prandtlschen Anschauung ansehen zu können. Bei Belastung entstehen zunächst Abschiebungsflächen, welche im Querschnitt, entsprechend den Begrenzungslinien in Abb. 12, als gekrümmte Fließfiguren erscheinen (vgl. Abb. 15, 65°), die von den Stempelkanten ausgehen. Im weiteren Verlauf der Deformation bildet sich dann, wie in Abb. 14 und 15, unter dem Stempel ein Fließbereich aus.

Digitized by Google

Die bei den ersten Deformationen entstehenden Fließfiguren dürfen m. E. für die Beurteilung der plastischen Deformationen nur mit Vorsicht herangezogen werden. Die langen gekrümmten Linien, wie z. B. in Abb. 14 und 15, folgen stets ungefähr den Richtungskurven der größten Schubspannung, die in der Regel einen ganz anderen Verlauf haben als die Kurven gleicher größter Schubspannung. Ihre abnehmende Dicke kann auch als Zeichen für die Ver-

Vergr. 3.1 ×

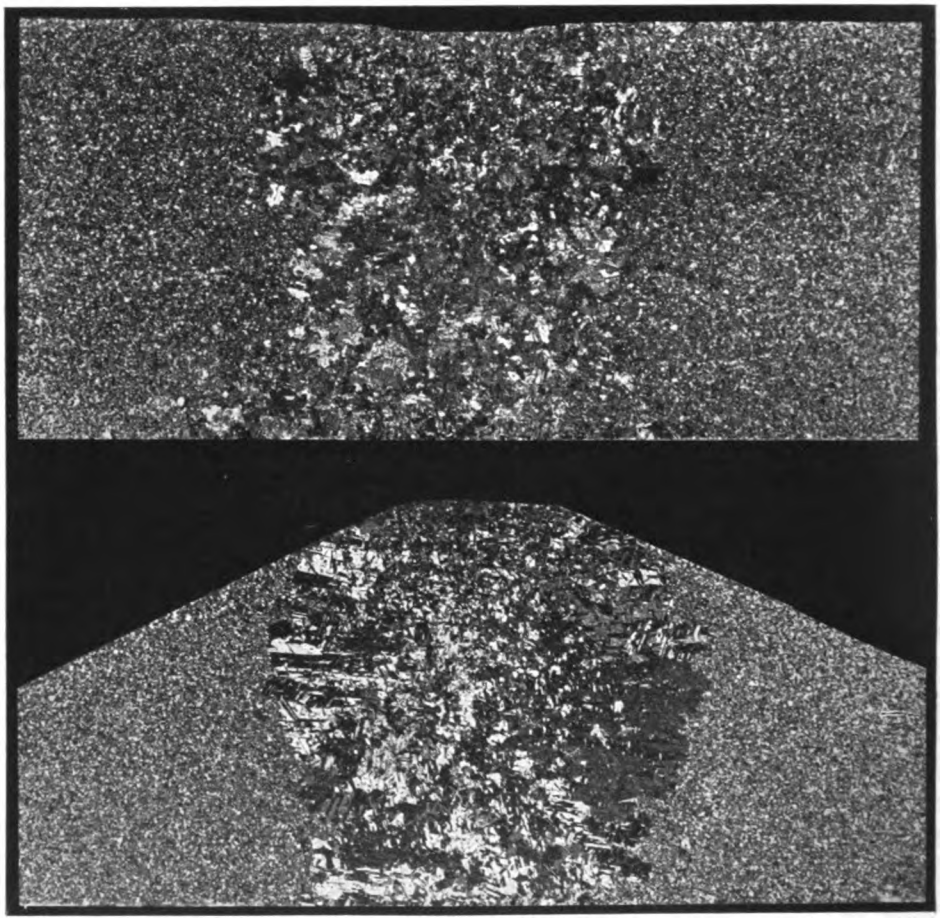


Abb. 10. Gedrückte Kupferkörper von geringer Höhe. Geglüht bei 900°, ½ Std.

ringerung der größten Schubspannung in ihrer Fortschreitungsrichtung genommen werden. Sie verdanken ihr Entstehen, wie an anderer Stelle gezeigt wird, einem plötzlichen unstetigen Einsetzen bleibender Formänderungen bis zu Beträgen von 2% und mehr. Ihre Entstehung und ihr Verlauf zeigt, wie schon Nadai[1]) verschiedentlich betont, viel mehr Ähnlichkeit zum Vorgang des Abschiebungsbruches als zu eigentlich plastischen Vorgängen.

Sobald Eisen in steigendem Maße deformiert wird, zeichnet sich das deformierte Gebiet, wie Abb. 14 erkennen läßt, bei den flacheren und einspringenden Körpern auch äußerlich in ähnlicher Gestalt ab wie durch Rekristallisation. Auch im Innern hat der Fließbereich, wie

[1]) A. Nadai: Z. angew. Math. Mech. Bd. 1, S. 20–28. 1921; Schweiz. Bauzeitung Bd. 83. S. 6. 1924.

Digitized by Google

Abb. 15 zeigt, fast das gleiche Aussehen. Der Bereich der Fließfiguren ist größer als der rekristallisierte Bereich, da Fließfiguren schon bei kleineren Deformationen entstehen, als durch Rekristallisation nachgewiesen werden können.

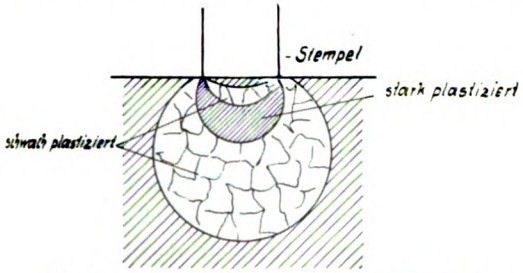


Abb. 11. Gestalt des rekristallisierten Bereiches bei gedrückten Körpern.

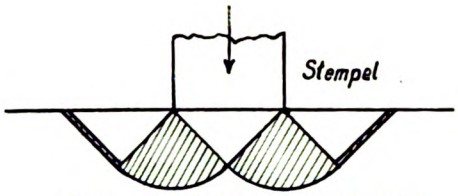


Abb. 12. Plastizierte Zone (schraffiert) bei einem Stempeleindruck nach der Theorie von Prandtl.

Abhängigkeit des Widerstandes von der Probenform und der Eindrucktiefe.

Der Widerstand eines Körpers gegen die ersten bleibenden Verformungen, seine „Elastizitätsgrenze", hat praktisch keine große Bedeutung. Je feiner die Meßeinrichtung, desto niedriger wird diese Grenze gefunden, nicht nur bei Kristallhaufwerken, sondern auch bei einzelnen Metallkristallen[1]). Und selbst die ausgesprochene Streckgrenze des Flußeisens ist bei inhomogener Beanspruchung verwischt. Abgesehen davon sind diese Grenzen besonders bei kleinen Probenabmessungen schwierig zu erfassen. Materialungleichmäßigkeiten, geringe Vorbeanspruchungen bei der Bearbeitung, ungleichmäßige Belastung und anderes mehr bewirken oft sehr

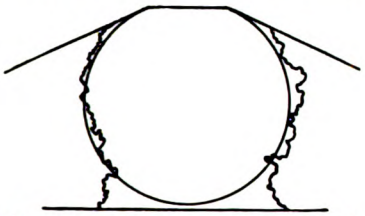


Abb. 13. Nachzeichnung der rekristallisierten Zone bei einem Kupferkörper (Abb. 10).

Vergr. 1,1×

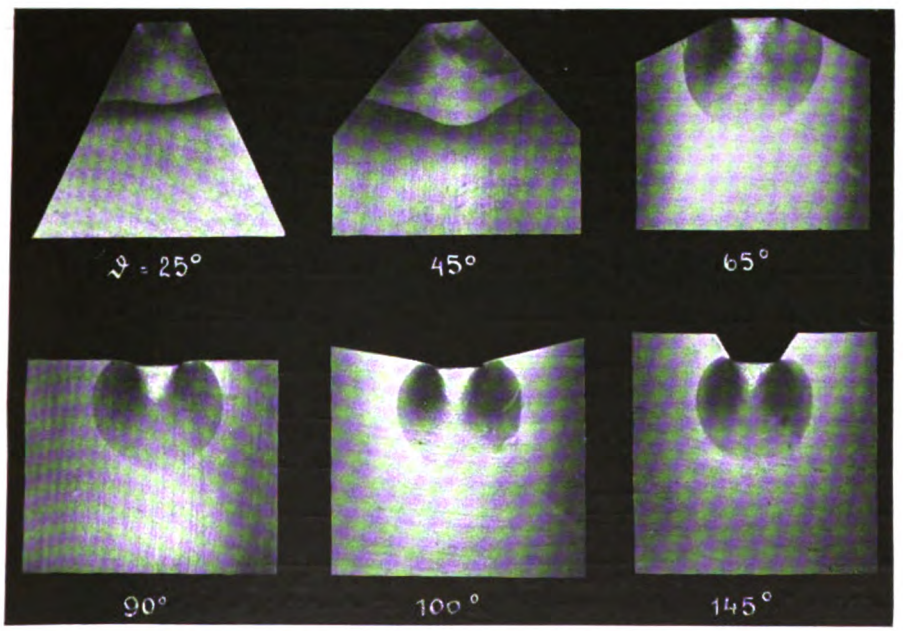


Abb. 14. Fließbereich auf der Außenseite gedrückter Flußeisenkörper.

[1]) M. Polanyi und G. Sachs: Z. Phys. Bd. 33, S. 692—705. 1925.

Digitized by Google

erhebliche Verschiebungen der Elastizitäts- und Streckgrenze. Der Nachweis des Fließbeginns an Hand der Fließfiguren ist unsicher, da diese erst mit fortschreitender Deformation deutlich hervortreten. Der Widerstand des Körpers wächst aber gleichzeitig, so daß die Festlegung des Fließbeginns nur subjektiv erfolgen kann. Auch treten bisweilen infolge der Unvollkommenheit der Versuchsapparatur schwache Fließfiguren erheblich unterhalb des eigentlichen Fließbeginns auf.

Vergr. 1,2×

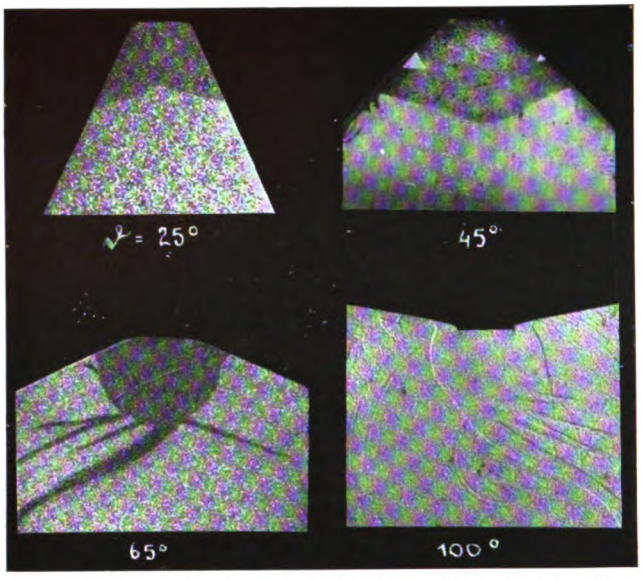


Abb. 15. Fließbereich im Innern gedrückter Flußeisenkörper durch Schwärzung oder Tiefätzung nach dem Fryschen Verfahren herausgeholt.

Der einfachere und sicherere Weg zum Vergleich der Wirkung verschiedener Beanspruchung, den auch v. Karman[1]) bei seinen Versuchen an Marmor eingeschlagen hat, ist daher die Gegenüberstellung der Deformationskurven. Auch ein zahlenmäßiger Vergleich kann dann bei Zugrundelegung entsprechender, nicht zu kleiner Deformationsbeträge einigermaßen zuverlässig durchgeführt werden.

In Abb. 16 und 18 sind daher die Spannungen bei wachsender Eindrucktiefe für die Kupfer- und Flußeisenkörper mit verschieden geneigten Begrenzungsflächen (ϑ) aufgetragen. Die Kurven beginnen bei einer Eindrucktiefe

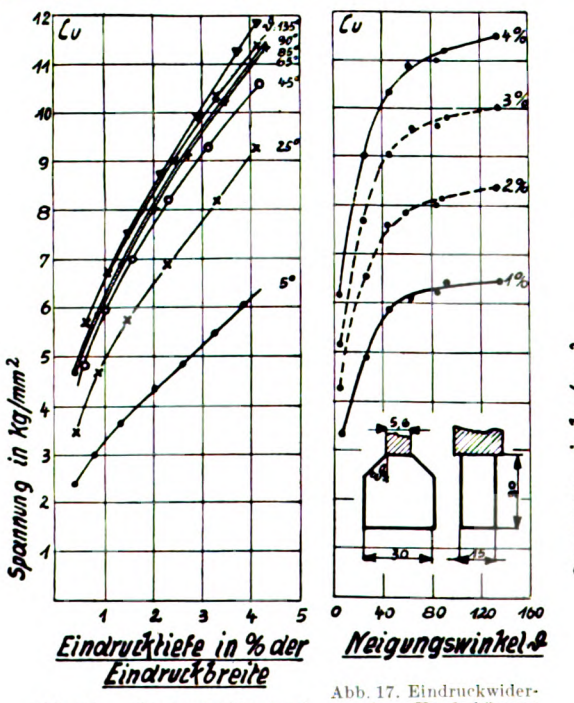


Abb. 16. Eindruckwiderstand (Härte) von Kupferkörpern verschiedener Gestalt in Abhängigkeit von der Eindrucktiefe.

Abb. 17. Eindruckwiderstand von Kupferkörpern in Abhängigkeit vom Neigungswinkel der Begrenzungsfläche.

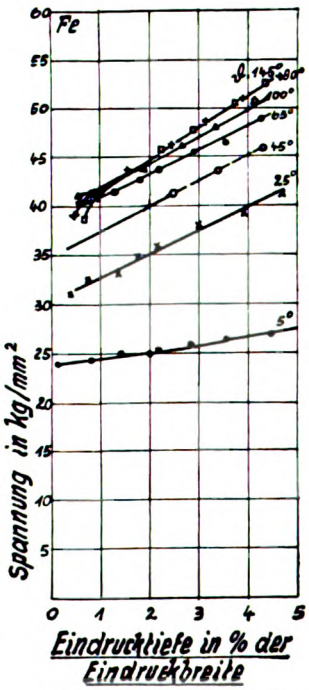


Abb. 18. Eindruckwiderstand (Härte) von Eisenkörpern verschiedener Gestalt in Abhängigkeit von der Eindrucktiefe.

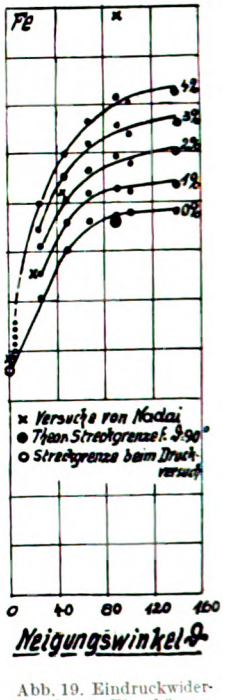


Abb. 19. Eindruckwiderstand von Eisenkörpern in Abhängigkeit vom Neigungswinkel der Begrenzungsfläche.

[1]) Th. v. Karman: Z. d. V. d. Ing. Bd. 55, S. 1749—1755. 1911; Forsch.-Arb. I. Heft 118, S. 37—68. 1912.

Digitized by Google

von 0,5% der Breite, da sie sich bei kleineren Deformationen verschiedentlich überschneiden und daher in diesem Bereich als wenig zuverlässig angesehen werden. Die Kurve des Flußeisenkörpers bei $\vartheta = 65°$ ist ebenfalls etwas unzuverlässig, da die Breite der Druckfläche sich stark ändert und dieser Einfluß nicht exakt zu berücksichtigen ist. Aus dem gleichen Grunde mußte die Kurve für $\vartheta = 85°$ ganz ausgeschlossen werden.

Den Kurven in Abb. 16 und 18 sind die Widerstände der verschiedenen Körper bei 1, 2, 3 und 4% Deformation entnommen und in Abb. 17 und 19 in Abhängigkeit vom Böschungswinkel ϑ aufgetragen. Für Eisen sind auch an Stelle der unsicheren Streckgrenze die Werte für die Deformation 0 durch Extrapolation bestimmt und durch den Wert der Streckgrenze für den gewöhnlichen Druckversuch ergänzt.

Sowohl Abb. 16 und 18 wie Abb. 17 und 19 zeigen, daß das Verhältnis der Widerstände verschiedener Körper sich mit fortschreitender Deformation nicht wesentlich ändert, daß es also ohne Bedeutung ist, welcher Deformationsbetrag der Betrachtung zugrunde gelegt wird.

Die Abhängigkeit des Eindruckwiderstandes vom Böschungswinkel ist hier teilweise eine andere, als sie sich nach der Theorie von Prandtl ergibt. Danach soll der Widerstand verschiedener Körper linear mit ihrem Böschungswinkel ϑ — und zwar proportional dem Wert $1 + \vartheta$ — anwachsen. Für kleine Winkel ist diese Forderung der Prandtlschen Theorie annähernd erfüllt; bei großen Winkeln ϑ verändert sich der Widerstand jedoch nur noch wenig. Die durch $\times$ in Abb. 19 angedeuteten Werte von Nadai für die Streckgrenze, die anscheinend an Hand der Beobachtungen von Fließfiguren gewonnen sind und der Theorie von Prandtl nahezu entsprechen, weichen mit zunehmendem Böschungswinkel immer stärker von den hier gefundenen Werten ab. Dieser Widerspruch kann vorläufig nicht geklärt werden, da die hier verwendeten Körper wegen ihrer geringen Abmessungen nicht den vollen Widerstand aufweisen; andererseits aber läßt sich den Versuchen von Nadai nicht entnehmen, ob dort dieselbe Größe festgestellt wird, die hier als „Streckgrenze" eingeführt ist.

In Abb. 19 ist noch mit ● der Wert eingezeichnet, der sich elastizitätstheoretisch[1]) für die Streckgrenze eines oben horizontal begrenzten Körpers ergibt. Der experimentelle Befund paßt sich diesem Wert weit besser an als dem um 65% größeren nach der Prandtlschen Theorie.

Berechnung des Eindruckwiderstandes.

Für den wagerecht begrenzten Körper kann auch die Veränderung des Widerstandes mit fortschreitender Deformation aus der elastizitätstheoretischen Spannungsverteilung mit gewisser Annäherung an das Experiment berechnet werden. Die Spannungsverteilung ändert sich also anscheinend beim Einsetzen bleibender Verformungen nur sehr langsam.

Für die Berechnung der Eindrucktiefe bei einer bestimmten Belastung brauchen dann nur die Höhenabnahmen der Materialteilchen in der Achse bekannt zu sein. Unter der experimentell begründeten Annahme[2]), daß einer bestimmten größten Schubspannung τ eine bestimmte Höhenabnahme ε zugeordnet werden kann, ergibt sich die Eindrucktiefe v als Funktion der Belastung p nach Abb. 20 zu:

$$v = \int_{r=0}^{r=\infty} dv = \int_{r=0}^{r=\infty} \varepsilon \cdot dr, \qquad (1)$$

worin r der Abstand eines Punktes der Achse von der Oberkante ist (v sei gegen r vernachlässigbar klein). Die Schubspannung τ kann der halben Normalspannung bei einem gewöhnlichen

[1]) A. Nadai: Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. Bd. 1, S. 20—28. 1921.

[2]) P. Ludwik: Elemente der technologischen Mechanik, Berlin 1909; G. Sachs: Mech. Technologie, S. 54; P. Ludwik und R. Scheu: Stahl und Eisen Bd. 45, S. 373—380. 1925.

Digitized by Google

Zug- oder Druckversuch gleichgesetzt werden. Der zu einer bestimmten Schubspannung τ zugehörige Wert ε der Stauchung ist daher etwa der Kurve eines Stauchversuches in Abb. 2 (für eine Druckspannung 2τ) zu entnehmen.

Unter Einführung des Winkels α nach Abb. 21 wird $r = \frac{b}{2} \cdot \cot \frac{\alpha}{2}$, worin b die Breite der belasteten Stelle ist. An der Stelle r herrsche nach Nadai[2]) die größte Schubspannung $\tau_{max} = \frac{p}{\pi} \sin \frac{\alpha}{2}$, die dazugehörige Stauchung ε in Prozent kann der empirischen Kurve in Abb. 2 eines Stauchversuches an einem Prisma entnommen werden. Das Integral:

$$v = \frac{b}{4} \int_{\alpha=\pi}^{\alpha=0} \varepsilon \cdot \frac{d\alpha}{\sin^2 \frac{\alpha}{2}} \tag{2}$$

kann dann leicht mit Hilfe der Simpsonschen Regel für einige Werte von p ausgerechnet werden. Abb. 22 zeigt die errechneten Kurven p (in kg/mm²) — $\frac{v}{b}$ (in Prozent) im Vergleich zu den Versuchspunkten. Die Übereinstimmung kann bei nicht zu hohen Genauigkeitsforderungen als ausreichend angesehen werden. Bei der Beurteilung ist zu berücksichtigen, daß für den unendlich langen Körper, bei dem das ebene Problem erfüllt ist, wie oben erwähnt, der Widerstand wahrscheinlich etwas größer ist. Andererseits ist der Rechnung die Schubspannungshypothese, d. h. Gleichheit der größten Schubspannungen beim gewöhnlichen Druckversuch und beim Eindruckversuch, zugrunde gelegt. Beim Eindruckversuch liegt aber ein dreiachsiger Spannungszustand vor, da (als Bedingung des ebenen Problems) keine Verschiebungen senkrecht zur betrachteten Ebene stattfinden. Dann dürfte aber der Spannungszustand so beschaffen sein, daß die mittlere Hauptspannung gleich dem Mittel der beiden anderen ist. Die zur Verformung erforderliche größte Schubspannung ist dann aber nach neueren Versuchen[1]) ebenfalls größer als beim (einachsigen) Druckversuch: und zwar wird sie bei Geltung der Hypothesen konstanter Gestaltsenergie[2]) 1,155 mal so groß als bei Gültigkeit der Hypothese konstanter Schubspannung.

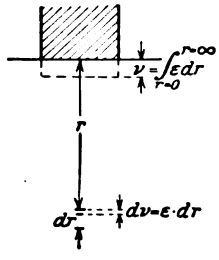


Abb. 20. Zur Berechnung der Kurven: Spannungs-Eindrucktiefe.

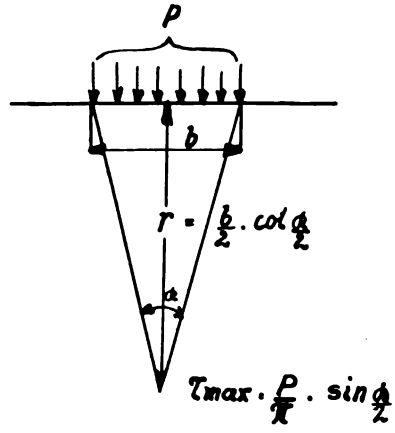


Abb. 21. Größe der Schubspannung in einem gedrückten Probekörper.

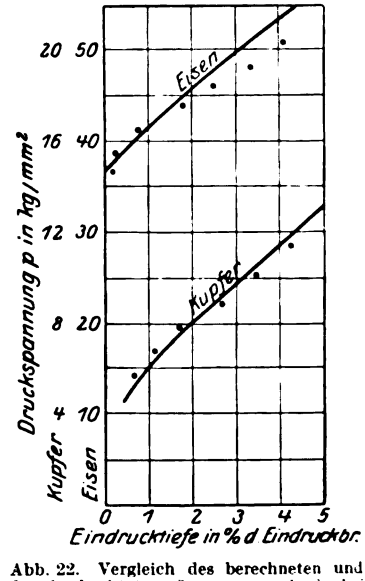


Abb. 22. Vergleich des berechneten und des beobachteten Spannungsverlaufs bei Eindruckversuchen. — berechnet, . . . gemessen.

[1]) A. Nadai: Ber. Werkstoffausschuß Ver. deutsch. Elek., Nr. 56. 1925; W. Lode: Zeitschr. f. Phys. Bd. 36, S. 913—939. 1926.

[2]) A. T. Huber, Czasopismo technizne. Lemberg 1904; R. v. Mises, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. (1913), S. 582—597; H. Hencky, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. Bd. 4. 1924, S. 223—34.

Digitized by Google

Falls der Befund der vorliegenden Arbeit noch für weitere Fälle experimentell bestätigt wird, eröffnet sich damit die Möglichkeit, den Ablauf plastischer Eindruckvorgänge bis zu einem gewissen Grade rechnerisch zu erfassen und auf einen gewöhnlichen technologischen Zug- oder Druckversuch zurückzuführen.

Nachschrift.

Herr Professor Prandtl erhebt in einer Zuschrift[1]) an den Verfasser den Einwand, daß die aus den vorliegenden Versuchen gezogenen Schlüsse wegen der geringen Abmessungen der Probekörper, insbesondere ihrer geringen Breite, nicht ausreichend begründet sind. Das Material kann beim Eindruck nach der Seite ausweichen (vgl. etwa den Verlauf der Fließfiguren in Abb. 15) und bietet dann einen verhältnismäßig niedrigen Widerstand. Dahingehende Versuche an horizontal begrenzten Körpern mit Stempeln von 1, 2,5 und 5,8 mm Breite und 5- bis 20facher Probenbreite ergaben jedoch nur Unterschiede von 0 bis 7 % (i. M. 2 %) zwischen den Streckgrenzen (extrapoliert) der schmalsten und der breitesten Körper.

Dagegen zeigte sich bei annähernd gleicher Probenlänge (15 bis 20 mm) ein erheblicher Einfluß der Stempelbreite. Das Verhältnis der Eindruck-Streckgrenze zur Streckgrenze beim gewöhnlichen Druckversuch war bei den drei untersuchten Breiten (Verhältnisse der Breite zur Länge 1:20, 1:8 und 1:2,5) = 2,07 — 1,75 und 1,67 (gegenüber 1,60 bei den ursprünglichen Versuchen). Der erste Wert muß wegen der geringen Stempelabmessungen als unsicher angesprochen werden. Die theoretisch zu erwartenden Werte sind:

Elastizitätstheoretisch nach der Schubspannungshypothese	1,57
Elastizitätstheoretisch nach der Energiehypothese . . .	1,82
Nach Prandtl und der Schubspannungshypothese . .	2,57
Nach Prandtl und der Energiehypothese	2,79

Zum Widerspruch zwischen den Versuchsergebnissen von Nadai und denen der vorliegenden Arbeit bemerkt Herr Prandtl, daß Nadai die Fließfiguren in ihrer ganzen zeitlichen Entwicklung verfolgt hat und als Fließgrenze denjenigen Wert der Spannung genommen hat, bei dem die von der Theorie von Prandtl vorausgesagten Fließfiguren gerade im wesentlichen voll ausgebildet waren. Die Theorie habe auch nicht Geltung für die ersten Übergänge vom elastischen zum plastischen Zustand, sondern nur für den voll ausgebildeten plastischen Zustand. Die im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung durchgeführten Messungen des Eindruckwiderstandes geben jedoch keinen Anhalt für das Vorhandensein eines ausgezeichneten Zustandes innerhalb des untersuchten Bereiches. Die Spannung steigt mit zunehmender Eindrucktiefe stetig an, jedenfalls infolge Verfestigung des Materials, die auch bei Eisen unvermeidlich ist.

Abb. 12 ist auf Veranlassung von Herrn Prandtl gegenüber der vorläufigen Mitteilung [Naturwiss. 14 (1926), 1219/23] richtiggestellt[1]).

Zusammenfassung.

1. Bei gedrückten prismatischen Körpern aus Kupfer und Eisen mit verschieden geneigten Begrenzungsflächen rekristallisiert bei Erwärmung auf geeignete Temperaturen ein im Querschnitt von Kreisen begrenzter Bereich.

2. Der Fließbereich zeichnet sich bei Eisenkörpern außen und innen in ähnlicher Gestalt wie die Rekristallisationszone ab.

3. Diese Kreise entsprechen Kurven gleicher maximaler Schubspannung bei elastischer Beanspruchung durch eine gleichmäßig verteilte Last auf der Stempeldruckfläche.

[1]) Siehe auch Naturwiss. Bd. 15, S. 265. 1927.

Digitized by Google

4. Mit zunehmendem Neigungswinkel der Begrenzungsfläche ϑ zur Senkrechten (gewöhnlicher Druckversuch: $\vartheta = 0$) wächst der Widerstand zunächst schnell an, bleibt aber dann bei einspringenden Begrenzungsflächen nahezu gleich.

5. Das Verhältnis der Streckgrenzen beim horizontal begrenzten Körper und beim gewöhnlichen Druckkörper entspricht annähernd dem von der Elastizitätstheorie geforderten Wert, wenn die Gestaltsverzerrungsenergien in beiden Fällen als gleich angenommen wird.

6. Die Veränderung des Widerstandes bei zunehmender Eindruckstiefe läßt sich näherungsweise aus der elastizitätstheoretischen Spannungsverteilung unter Zuordnung der plastischen Verformungen bei einem gewöhnlichen Druckversuch berechnen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei für die Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt. Die Durchführung der Versuche lag teilweise in Händen von Herrn Böhme, dem auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die Anregung zu der Arbeit verdanken ich Herrn Dr. M. Polanyi.

Örtlicher Massenausgleich unter der Wirkung örtlich angreifender Kräfte in Technik und Geologie.

Von **G. Sachs** und **E. Seidl**[1]).

Wirken Kräfte örtlich auf plastische Massen ein, so weicht das Material nach der Richtung des geringsten Widerstandes aus.

Und zwar geht der Massenausgleich bei Verformungsvorgängen stets in unmittelbarer Nähe der Kraftangriffsstelle vor sich[2]).

Diese scheinbar selbstverständliche Tatsache erklärt eine Reihe grundlegender Erscheinungen in Technik und Geologie.

Der Gang der Materialverschiebung im Innern des verformten Materials läßt sich bei Metallen an der Veränderung der Gestalt und Anordnung von Teilen ihres Gefüges (Kristallen, Seigerungszonen usw.), bei Gesteinsmassen auch an dem Verhalten etwa vorhandener Schichtung verfolgen.

Für den Nachweis von Verformungen bieten auch die physikalischen Veränderungen des verformten Materials eine wertvolle Handhabe. Dies ist aber ein großes und vielerörtertes Problem für sich, dessen Bedeutung im Rahmen dieser Untersuchung nur gestreift werden kann.

1. Materialverschiebung bei technischen Verarbeitungsvorgängen.

Die Untersuchung von Walzprofilen aus Eisen[3]) und aus Aluminium, sowie planmäßig ausgeführte Schmiedeversuche von Hand an Eisen ergaben, daß die Material-

---

[1]) Original: Die Naturwissenschaften Bd. 13, S. 1032—1040. 1925.

[2]) Die Elastizitätstheorie macht von diesem Prinzip schon seit langem Gebrauch, insofern, als meist die Vorgänge in unmittelbarer Nähe der Kraftangriffsstelle vernachlässigt werden, da erfahrungsgemäß die Fernwirkung eines Kräftesystems unabhängig ist von der Art ihres unmittelbaren Kräfteangriffes.

[3]) Die Profile sind freundlicherweise von der Ilseder Hütte A.-G. zur Verfügung gestellt worden. Die Materialverschiebungen werden bei Eisen dadurch kenntlich gemacht, daß im Kern der Stäbe die Verunreinigungen angereichert sind (Seigerung) und dieser daher bei Behandlung mit geeigneten Ätzmitteln in anderer Weise als die reineren Randteile angegriffen wird. (E. Heyn: Stahl und Eisen Bd. 26, S. 1—16. 1906; O. Bauer und E. Deiß: Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, Berlin 1912; P. Oberhoffer: Das technische Eisen, 2. Aufl. Berlin 1925.)

Digitized by Google

verschiebungen bei Verarbeitungsvorgängen[1]) in hohem Maße von der Art des Kraftangriffs abhängig sind.

Betrachtet man beim Walzen oder Schmieden eines Körpers lediglich die Veränderungen seines Querschnittes, so erkennt man allgemein, daß die Kräfte entweder auf einen erheblicheren

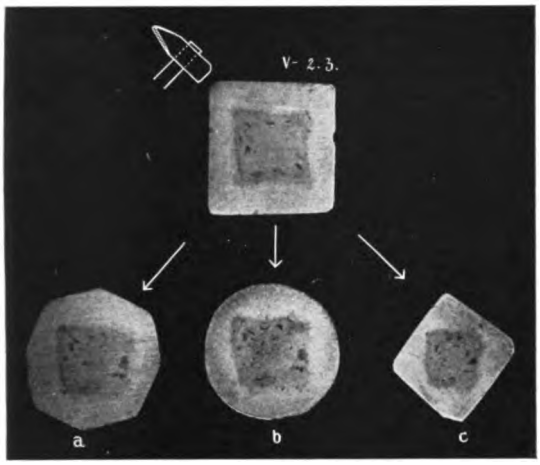


Abb. 1. Umschmieden eines quadratischen Querschnittes: a) in einen achteckigen, b) in einen runden, c) in einen über Kant stehenden quadratischen. Verschiebung der Außenschichten über einen wenig veränderten Kern. Eisen mit Seigerungen, geätzt mit Kupferammonchlorid. (Vergr. 1,2 ×.)

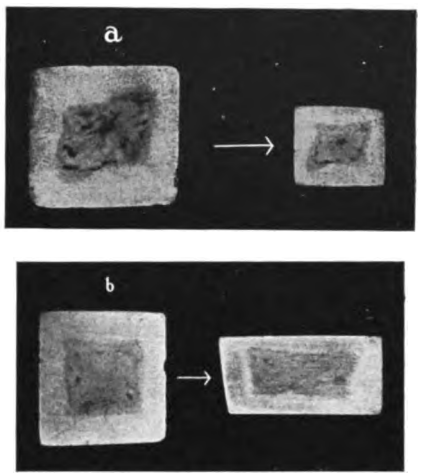


Abb. 3. Umschmieden eines quadratischen Querschnittes: a) in einen kleineren quadratischen, b) in einen rechteckigen. Gleichartige Umformung des gesamten Querschnittes. (Vergr. 1,2 ×.)

Teil des Querschnittsumfanges oder nur in einigen wenigen Punkten angreifen können.

Die Materialverschiebungen im Falle, daß die Kräfte an einigen Punkten angreifen, werden durch die Abb. 1, 2, 5 und 6 veranschaulicht. Sei es, daß die Kräfte vorspringende Ecken des Ausgangsprofils weggedrückt haben (Abb. 1 und 5), sei es, daß die Kräfte keilförmig in den Querschnitt hineingreifen (Abb. 2 und 6), in beiden Grenzfällen beteiligt sich das dem

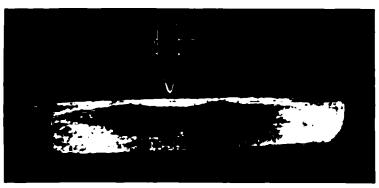


Abb. 2. Ausschmieden eines Flachstabes mittels der scharfen Kante des Hammers (Finne). Die Oberflächenschicht an der angegriffenen Seite wird stark verdrängt, und der Kern gelangt an die Oberfläche. (Vergr. 1,2 ×.)

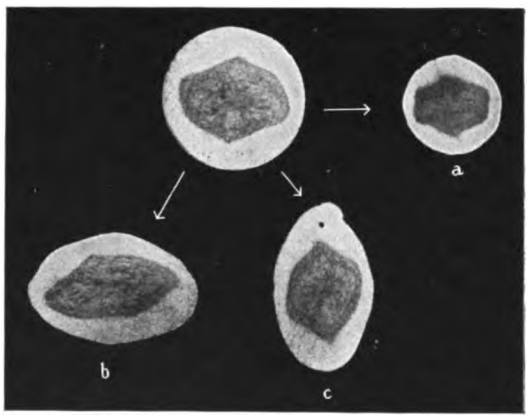


Abb. 4. Umschmieden eines runden Querschnittes: a) in einen kleineren runden, b) und c) in einen elliptischen. Gleichartige Umformung des gesamten Querschnittes (Vergr. 1,2 ×.)

[1]) Experimentaluntersuchungen über den Materialfluß bei Verarbeitungsvorgängen sind im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung auffallend spärlich. Außer den orientierenden Versuchen mit geschichteten Massen von Kick (Mech. Technologie. 2. Aufl. Leipzig 1908), seien folgende Arbeiten genannt: Über den Walzvorgang: Hollenberg: Preisgekr. Abhandl. V. Bef. Gewerbefleiß, Berlin 1870; vgl. Stahl u. Eisen Bd. 3, S. 121 bis 122. 1883; E. Blaß: Stahl u. Eisen Bd. 2, S. 283—293. 1882; W. Tafel: Stahl u. Eisen Bd. 29, S. 649—663. 1909; N. Metz: Extr. Congrès Sci. Int. Ass. Ing. Ecole Siège 1922; vgl. Stahl u. Eisen Bd. 43, S. 914—916, 1923; G. Gredt: Stahl u. Eisen Bd. 43, S. 1443—1449. 1924. Über den Schmiedevorgang: F. Riedel: Forschungsarbeiten d. Ver. Dtsch. Ing. Heft 141. 1923; vgl. Stahl u. Eisen Bd. 34, S. 19—22. 1914; E. Siebel: Düsseldorf 1923; vgl. Stahl u. Eisen Bd. 43, S. 1295—1298. 1923. Über den Preßvorgang: P. H. Schweißguth: Schmieden und Pressen, Berlin 1923; Zeitschr. d. Ver. Dtsch. Ing. Bd. 62, S. 281, 305. 1918; F. Doerinckel und J. Trockels: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 13, S. 466—473. 1921.

Digitized by Google

Abb. 6. Auswalzen eines Winkeleisens. Die Seigerungszone (dunkel) ist an der inneren Seite des Winkelscheitels dicht an die Oberfläche hin verschoben. Die inneren Teile der Seigerung sind viel stärker gelängt als die äußeren. (Vergr. 0,5 ×.)

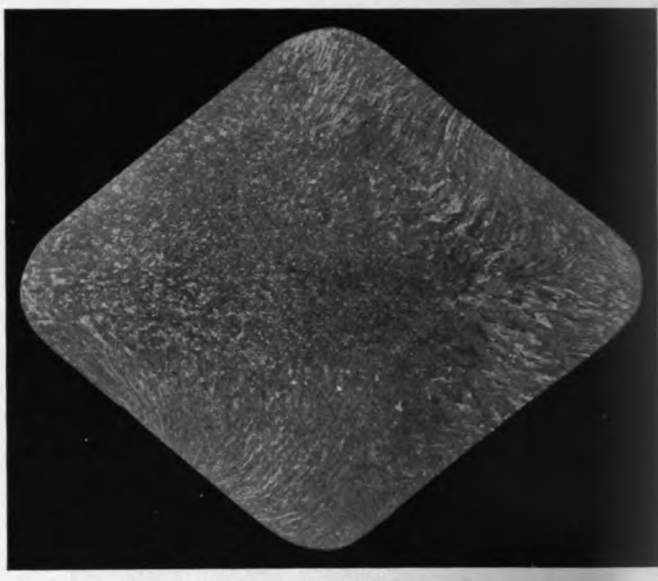


Abb. 5. Querschnitt eines gewalzten Vierkantstabes aus Aluminium. Der Kern ist nur gestreckt, die einzelnen Körner daher im Querschnitt rundlich; in den Außenschichten haben teilweise starke Verschiebungen stattgefunden, die zur „Fludialtextur" geführt haben. Geätzt mit Flußsäure und Salzsäure. (Nat. Größe.)

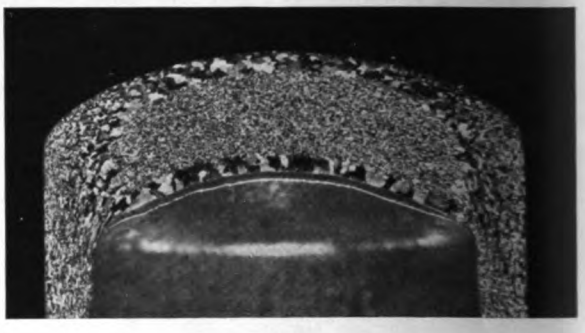


Abb. 7. Pressen des Bodens einer Geschoßhülse: a) vor dem Pressen, b) nach dem Pressen. Durch das ungleichmäßige Korn der Ausgangsprobe a) wird die Materialverschiebung kenntlich gemacht. Die Randschichten mit groben Kristallen sind nach den angestauten Querschnittsecken verdrängt. An den scharf einspringenden Kanten sind die Kristalle stark gelängt und eine ausgesprochene Fluidaltextur entstanden. Messing. (Vergr. 5 ×.) (Vgl. Abb. 8.)

Digitized by Google

Kraftangriff zunächstliegende Material sehr viel stärker an der Verformung als die inneren Querschnittsteile. Im Gegensatz hierzu zeigen die Abb. 3 und 4 Querschnittsumformungen für den Fall, daß der Hammer alle Teile des Querschnitts in gleicher Weise beansprucht und daher der Kern und die Außenschichten des Querschnitts gleichartig verformt werden.

Die im folgenden ausführlicher besprochenen Beispiele veranschaulichen das Verhalten des Materials beim Schmieden, Walzen und Pressen von verwickelter gestalteten Profilen.

a) Schmieden. 1. Die Umformung eines quadratischen Querschnitts (Abb. 1) in einen kreisförmigen, achteckigen oder über Kant stehenden quadratischen Querschnitt zeigt, wie durch den Angriff des Hammers an den Ecken des Quadrates die Mantelteile sich geradezu um den starr erscheinenden Kern herumschieben. Dies ist besonders augenscheinlich bei der Umformung des Quadrates in einen Kreis, der hierbei breiter geworden ist als das Quadrat, also nur eine geringe Abnahme der Querschnittsfläche erfahren hat.

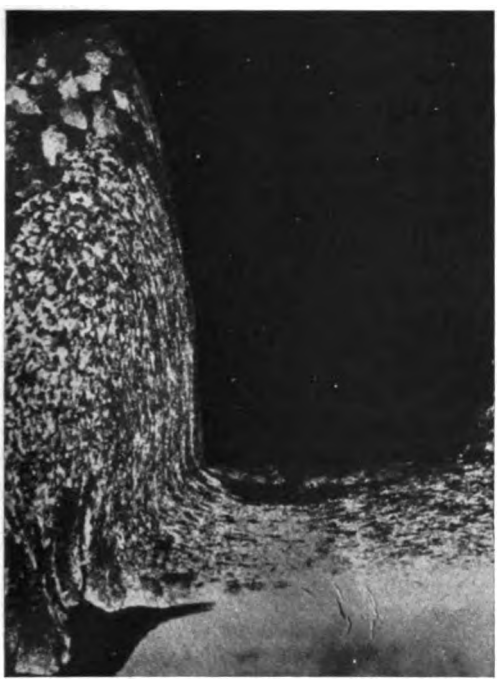


Abb. 8. Vergrößerter Ausschnitt aus dem Boden einer gepreßten Geschoßhülse (Abb. 7b). (Vergr. 14 ×.)

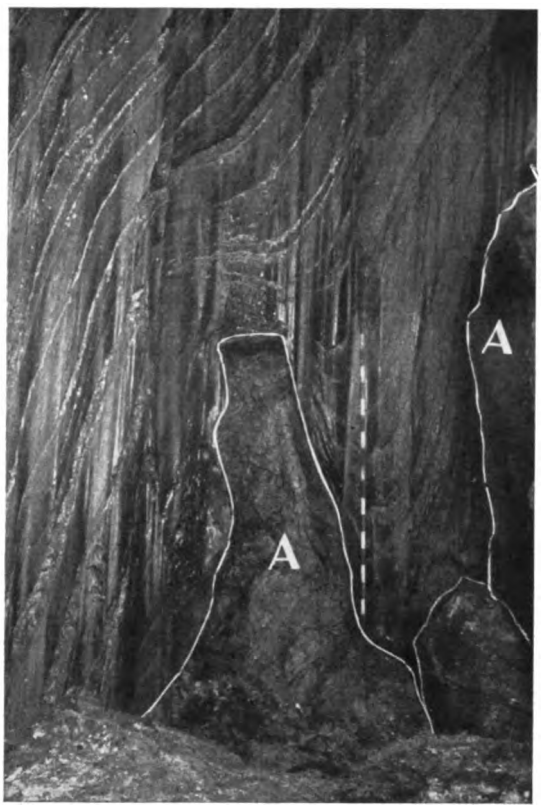


Abb. 9. Staufalten von Steinsalzmasse in der Lücke zwischen Anhydrittrümmern (*A*) [4]).

Ein örtlich konzentrierter Kraftangriff liegt auch bei einem im Verhältnis zum ganzen Querschnitt kleinen eindringenden Körper (Keil), also z. B. dem spitzen Ende eines Hammers (Finne) vor. Auch dann wird (Abb. 2) die Oberfläche, d. h. das dem Kraftangriff nächstliegende Material, viel stärker verdrängt als die übrigen Querschnittsteile. Die Folge ist, daß der Kern des Eisenstabes an der Seite des Kraftangriffes sehr nahe an die Oberfläche herantritt.

Diese Umformungen sind also dadurch gekennzeichnet, daß die Kräfte zunächst in wenigen Punkten des Querschnitts einwirken und daher nur die unmittelbar benachbarten Materialteilchen verdrängen. Der Abfluß erfolgt innerhalb der Querschnittsfläche, weil einer ungleichmäßigen Materialverschiebung in der Längsrichtung des Stabes das übrige im Augenblick des Kraftangriffs unbeanspruchte Material des Stabes wie ein starres Widerlager entgegenwirkt.

Digitized by Google

2. Die Umformung eines quadratischen Querschnittes in einen gleichgelegenen, kleineren quadratischen (Abb. 3a) und eines kreisförmigen in einen kleineren kreisförmigen (Abb. 4a) geht hingegen so vor sich, daß der Kern seine Gestalt in durchaus ähnlicher Weise verändert wie der gesamte Querschnitt. Auch bei der Umwandlung eines quadratischen Querschnittes in einen rechteckigen (Abb. 3b) und eines kreisförmigen in einen elliptischen (Abb. 4b und 4c) erscheint infolge des umfassenden Kraftangriffes jedes Teilchen des Querschnittes gleichartig zusammengedrückt.

b) Walzen von Profilen. 1. In ähnlicher Weise wie bei den Schmiedeversuchen erfolgt auch erfahrungsgemäß die Materialverdrängung beim Walzen. Auch hier beteiligen sich, wie z. B. nach Abb. 5 die angeätzte Querschnittsfläche eines Vierkantstabes aus Aluminium zeigt, bei stärkeren Gestaltsänderungen die Kristalle der Randzonen in höherem Maße an der Verformung wie die im Inneren gelegenen Kristalle. Die innen liegenden Kristalle sind lediglich in der Längsrichtung des Walzgutes gestreckt und daher im Querschnitt rundlich geblieben; die Kristalle der Randschichten erscheinen hingegen infolge der zusätzlichen Verdrängung nach den Seiten zusammengedrückt.

2. Beim Winkeleisen der Abb. 6 ist durch den scharfen punktförmigen Kraftangriff im Winkelschenkel das Material der Oberflächenschichten innen verdrängt und die Seigerung dicht an die Profiloberfläche herangetreten, während außen das reinere Material der Oberflächenschichten stark angehäuft ist. Abb. 6 zeigt auch, daß im fertigen Winkeleisen die ursprünglich rundlichen Flecken der Seigerungszone innen in viel stärkerem Maße gelängt sind als außen.

c) Pressen einer Geschoßhülse. Als besonders anschaulich sei noch in Abb. 7 und 8 der Boden einer Geschoßhülse vor und nach dem Pressen wiedergegeben. Die ursprünglich vorhandenen großen Kristalle der Randzonen sind von den einspringenden Ecken — als den Stellen des stärksten Krafteingriffes — nach den Stellen verdrängt, wo das Material angehäuft ist, wobei der Fluß der Materialteilchen, wie besonders der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 8 zeigt, sich an den einspringenden Ecken scharf zusammendrängt.

Schlußfolgerungen für die Verarbeitungsvorgänge.

Die Art des Kräfteangriffs ist demnach ausschlaggebend für den Verlauf der Materialverschiebungen. Ein geschickter Schmied oder Walzenkalibreur ist also durch entsprechende Wahl des Kraftangriffs grundsätzlich in der Lage, den Materialfluß planmäßig zu lenken.

Insbesondere wird er auch bei stark einspringenden Profilen einen zu scharfen örtlichen Kraftangriff[1]) zu vermeiden suchen[2]). Schädliche Folgen eines solchen keilförmigen Kraftangriffs sind das Zurückbleiben starker innerer Spannungen (die im Betriebe zum Verziehen der Profile führen können), die ungleichmäßige Durchknetung des Querschnitts (die eine verschiedene Tragfähigkeit der Querschnittsteile und einen vorzeitigen Bruch bedingt) und bei Eisen die „Durchspießung" des bisweilen spröden Kerns durch die Mantelschichten hindurch (die Zerreißerscheinungen an der Oberfläche zur Folge haben kann)[3]).

2. Ausgleichsvorgang und Ausgleichsbereich in geologischen Störungszonen.

In einem geologischen Schichtenverband entstehen durch „tektonische" Kraftwirkungen (im Falle einer überelastischen Beanspruchung) „Störungszonen" entweder quer oder parallel zur Schichtung.

Soweit solche Störungszonen durch Bergwerke unterirdisch aufgeschlossen sind oder — wie in Gebirgsgebieten — jetzt offen zutage liegen, sieht man eine unterschiedliche Reaktion der aus verschiedenartigen Gesteinsmassen (Kalk-, Sand-, Ton- oder Salzgesteinen, auch Steinkohlen und Erzlagern) bestehenden Schichten. Die einen sind zerbrochen und verschoben, die anderen schmiegsamfließend gefaltet. Man schließt aus diesem Zustand auf die spröde bzw. plastische Beschaffenheit der Schichten während des Störungsvorganges, die bekanntlich von der Höhe des Druckes und der Temperatur, dem Grade der Durchfeuchtung und der Geschwindigkeit des Störungsvorganges abhängt.

[1]) Vgl. W. Tafel: Walzen und Walzenkalibrieren. 2. und 3. Auflage. Dortmund 1923.

[2]) Versuche von G. Gredt: Stahl u. Eisen Bd. 43, S. 1443—1449. 1923, lassen erkennen, daß ein Winkeleisen sich auch herstellen läßt, ohne daß die Materialverschiebungen derart ungleichmäßig sind wie beim Winkeleisen der Abb. 6.

[3]) E. Heyn und O. Bauer: Stahl u. Eisen Bd. 32, S. 402—403. 1912.

Digitized by Google

In all solchen Störungszonen werden Brüche und Verschiebungen (s. die Pfeile in den Abb.) der spröderen Schichtenglieder durch angrenzende oder sie völlig einschließende plastische Massen — sowohl seitlich als nach der Tiefe zu — innerhalb eines überraschen kleinen Bereichs („Ausgleichsbereich" s. $A \rightarrow \leftarrow B$ in den Abb.) ausgeglichen. Die plastischen Massen der gestörten Gesteinszonen bilden also eine Zone des Ausgleichs, innerhalb deren die störenden Wirkungen der sich gegeneinander verschiebenden Gesteinskomplexe abgefangen werden.

a) Querstörungen und Verschiebungen. Im Falle der Zerteilung und Verschiebung der spröde reagierenden Schichtenglieder quer zur Schichtung — Spalten, Verwerfungen oder Überschiebungen — füllen die plastischen Schichten den von den spröden Schichtenteilen freigegebenen Raum mittels „Staufalten" aus. Die zur Verbreiterung der Gesteinsbänke in den Staufalten benötigten Gesteinsbestandteile fließen dabei (siehe die Pfeile in den Abbildungen) aus dem unmittelbar benachbarten Bereich derart ab, daß diese Bankteile sich verjüngen oder sich sogar völlig auskeilen.

Bisweilen entstehen infolge von Aufspleißungen längs den Schichtflächen sichelförmige Hohlräume[1]). Bei kirstallinen Gesteinen beobachtet man in der Stauzone größere Kristalle und ein lockeres Gefüge, während die verjüngten Partien, die von dichterer und zäherer Beschaffenheit sind als das Muttergestein, aus feineren, in der Fließrichtung langgestreckten Kristallkörnern bestehen.

1. Bei einfachen Zerteilungen, wie sie im kleinen, z. B. bei zerspaltenen Anhydritmassen innerhalb von Salzlagern (Abb. 9), auch Steinkohlenschichten (Abb. 13, 14), oder im großen, z. B. bei „Salzstöcken" (Abb. 10, 11) auftreten, holt sich die Staufalte ihr Material aus einem Bereich zu beiden Seiten der eigentlichen Störungszone, der praktisch nicht wesentlich breiter ist als die Störungszone selbst.

2. Verwerfungen und Verschiebungen setzen, sofern nur die plastische Masse mächtig genug ist, nicht durch diese hindurch, mögen sie das Grundgebirge (Abb. 12) oder das Deckgebirge (Abb. 11) zerteilen.

3. Zerreißvorgänge, bei denen verhältnismäßig dünne Bänke spröder Schichten innerhalb von plastischen Massen in einzelne Bruchteile zerteilt sind, lassen sich als symmetrische Ergänzung der einfachen Zerteilung auffassen. Ton in Salz (Abb. 20) oder in Anhydrit (Abb. 22), Graphit in Urgesteinen, Erze (Abb. 21), oder andere Einschlüsse stark beanspruchter Gesteinsmassen (Flasergneis) verhalten sich hierbei völlig gleichartig.

4. Auch sogenannte „Überfaltungen" (Abb. 15, 16) finden ihren Massenausgleich unmittelbar im Bereich der Faltung.

b) Störungen parallel zur Schichtung. Manchmal finden sich innerhalb eines parallelschichtigen, anscheinend ungestörten Gesteinskomplexes an- und abschwellende hochplastische (Abb. 17) oder stark gestörte spröde (Abb. 18, 19) Gesteinszonen.

Auf Verschiebungsvorgänge als Ursache dieser eigenartigen Störungszonen deuten in diesen Fällen oft Schubflächen und Gleitstriemen hin[2]).

c) Auftreibungen zwischen spröden Schichten. Einen auffällig geringen Ausgleichsbereich haben schließlich auch Störungen innerhalb eines parallelschichtigen Verbandes, die sozusagen von innen heraus („autotektonisch") erfolgen.

---

[1]) Insbesondere im permischen Salzlager; auch „Saddle-reefs" der Goldquarzgänge in Australien (A. Bergeat: Die Erzlagerstätten 1905, II, I, S. 514, Abb. 136 und 137.)

[2]) Teilweise anderer Auffassung sind z. B.: W. J. Miller: Intraformational Corrugated Rocks, Journ. of Geol. Bd. 30, S. 587—610. 1922. Abb. 4, 7 und 10. F. Hahn: Untermeerische Gleitungen bei Trennton-Falls (Nordamerika) und ihr Verhältnis zu ähnlichen Störungsbildern, n. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. Beil.-Bd. XXXVI, S. 24. 1913. W. Salomon: Grundzüge der Geologie Bd. 1, S. 139ff. Quellfaltung, Gleitfaltung (Subaquatische und subaerische), O. Reiß: Geognost. Jahresber.-Bd.

Digitized by Google

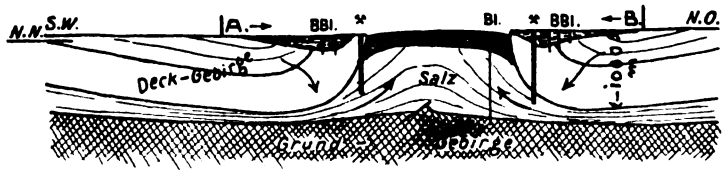


Abb. 10. Salzstock einfacher Bauart in einer nur wenig verworfenen Spaltzone. Anstauung der Salzmassen durch einfachen Faltenwurf auf das Dreifache der ursprünglichen Mächtigkeit des Lagers unter entsprechender Verjüngung des Lagers an den beiden Flanken. Entsprechend starke Einmuldung des Deckgebirges und Ausfüllung der an der Tagesoberfläche entstandenen Mulden mit Ablagerungen, die Braunkohlenflöze (Böhrungen, *BBl.*) enthalten.

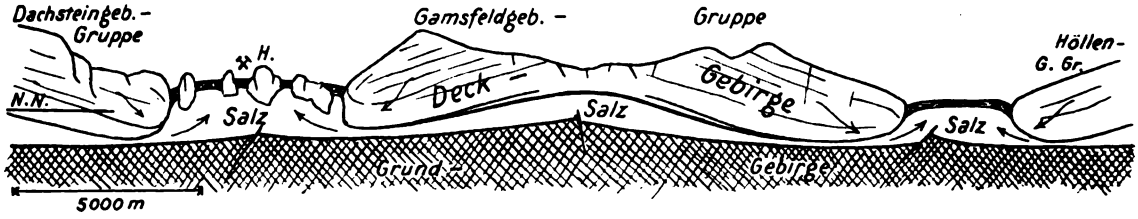


Abb. 11. Querschnitt durch die Nördlichen Kalkalpen im Salzkammergut. Konstruktion der Lagerungsverhältnisse (abweichend von der bisherigen Auffassung) bei Berücksichtigung des Gesetzes des örtlichen Ausgleiches.

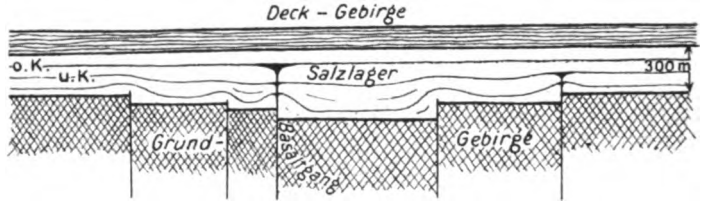


Abb. 12. Ausgleich von Verwerfungen des Grundgebirges innerhalb des unteren Teiles der Salzlagerstätte im Gebiet zwischen Thüringer Wald und Rhön. Auch die in den Störungsspalten aufgestiegenen Basaltmassen und Kohlensäuregase werden innerhalb der Salzschichten abgefangen.

Abb. 10, 11 und 12. Ausgleich zwischen einem Salzlager und seinem Deck- und Grundgebirge (Permisches Salzlager, Querschnitte)[1]).

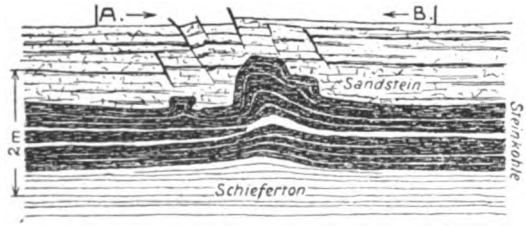


Abb. 13. Verwerfung von Sandstein-Deckgebirge, ausgeglichen durch Faltenbildung der oberen Bank eines Steinkohlenflözes.

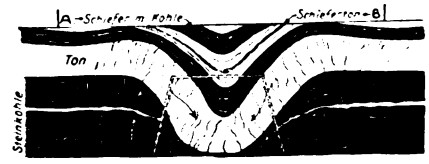


Abb. 14. Ausfüllung eines Hohlraumes (verlassene Bergbaustrecke ⌒, deren ehemaliger Querschnitt in einem Steinkohlenflöz durch Tonschichtenfalten.

Abb. 13 und 14. Ausgleich innerhalb der Steinkohlenformation (Querschnitte).

[1]) Erläuterungen zu den Abbildungen siehe am Ende der Abhandlung.

Digitized by Google

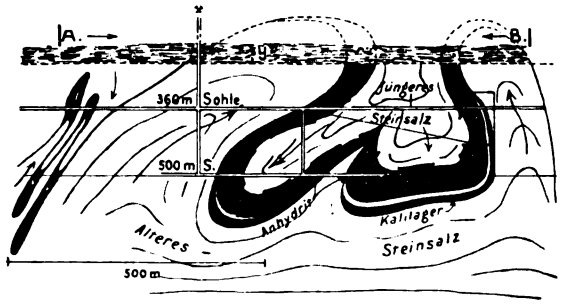


Abb. 15. Mulden zerteilter Anhydritbänke zwischen übergreifenden Steinsalz-Staufalten in einem Salzstock verwickelterer Bauart.

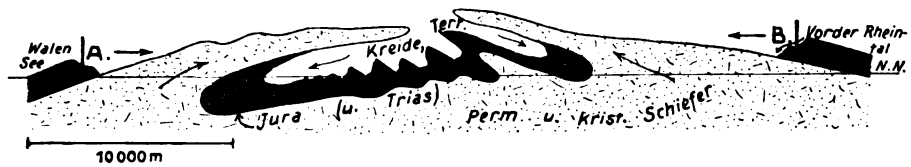


Abb. 16. Mulden zerrissener Jura- und Triasschichten zwischen übergreifenden Staumassen des Grundgebirges. Querschnitt der „Glarner Doppelfalte".

Abb. 15 und 16. Ausgleich bei „Überfaltung".

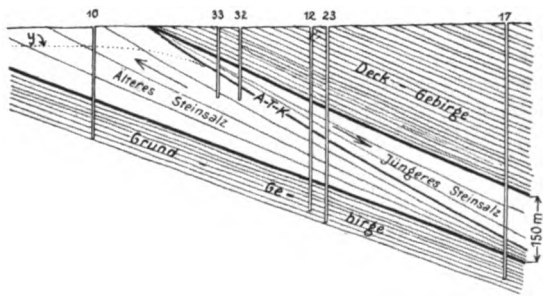


Abb. 17. Anstauung des älteren unter entsprechender Verjüngung des jüngeren Steinsalzlagers in der „Mansfelder Mulde" bei annähernd gleichbleibender Mächtigkeit des Gesamtlagers (gleichbleibendem Abstand des fast ungestörten Grund- und Deckgebirges).

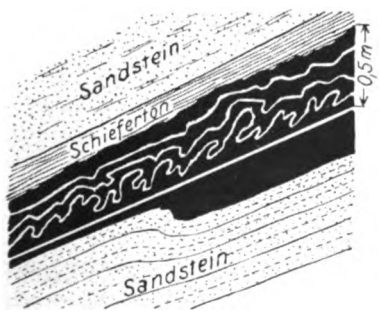


Abb. 18. Gefältete Steinkohlenschichten zwischen parallel geschichtetem Sandstein und Schieferton.

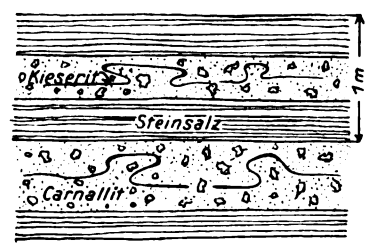


Abb. 19. Zertrümmerte Carnallitschichten und gefältete Kieseritlagen zwischen parallelen Steinsalzbänken.

Abb. 17, 18 und 19. Ausgleich innerhalb von Störungszonen zwischen unversehrten parallel geschichteten Gesteinkomplexen (Querschnitt).

Digitized by Google

Wenn beispielsweise Tonmassen durch Aufnahme von Wasser quellen (Braunkohlen- und Steinsalzlager) oder Anhydritlagen, die zwischen anderen Gesteinsarten eingeschaltet sind, durch Umsetzung mit Wasser zu Gips (Abb. 23) werden (Salzbergwerke, Gipsbrüche), dann

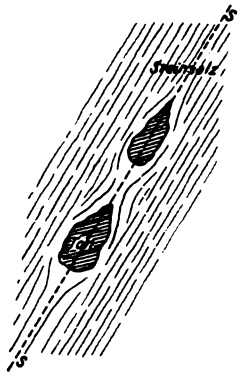


Abb. 20.

Abb. 21. Anstauungen und Verjüngungen eines ursprünglich gleichmächtigen Erzlagers zwischen devonischen Sedimenten (Grundriß).

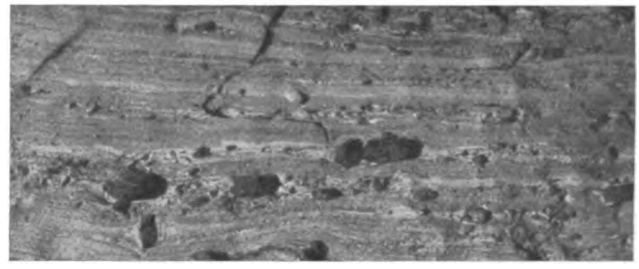


Abb. 22.

Abb. 20 und 22. Ausfüllung der zwischen den Brocken zerrissener Tonlagen entstehenden Lücken durch Staumasse des einschließenden Salz- (Abb. 20, Querschnitt) bzw. Anhydritgesteins (Abb. 22, Gesteinsaufnahme).

Abb. 20, 21 und 22. Ausgleich bei Zerreißvorgängen.

Abb. 23. Fältelung reiner Anhydritlagen, die, in Gips übergehend, ohne ihre Nachbarschichten zu stören, das Anhydritgestein auftreiben.

pflegen sie sich in „gekröseartige" Falten zu legen[1]). Das unmittelbar angrenzende Gesteinsmaterial füllt dann die Faltenbögen derart aus, daß die weiter folgenden Schichten — wiewohl sie infolge der Vermehrung des Volumens der gefalteten Schichtenpartie aufgetrieben werden — doch im übrigen ungestört bleiben. Auch die Schichten bei Eindringen („Intrusion") von Tiefengesteinen im Falle der Lakkolithbildung (s. auch die Ausbreitung der Basaltmassen Abb. 12) verhalten sich höchstwahrscheinlich so, wie es das Prinzip des Schnellausgleiches verlangt.

Anwendung für Geologie und Bergbau.

Der Massenausgleich bei örtlichem Angriff tektonischer Kräfte unterliegt also stets den gleichen Gesetzen. In manchen Fällen läßt sich sein Verlauf sogar aus der Erhaltung des Gesamtvolumens geometrisch verfolgen. Der große Wert dieser Tatsachen für die geologische Forschung und für den Bergbau liegt darin, daß nunmehr eine planmäßige Konstruktion von Störungszonen und deren Einordnung in Nachbargebiete ungestörter Lagerungsverhältnisse ermöglicht ist.

Die bisherige Arbeitsweise hat bekanntlich im Bergbau manchmal zu recht kostspieligen und verderblichen Fehlaufschlüssen und in der Geologie zur Heranziehung von Hypothesen geführt, die unter dem Gesichtspunkt der Mechanik nicht haltbar sind.

[1]) S. auch W. J. Miller: a. a. O. W. Salomon: a. a. O.

Digitized by Google

3. Ziele.

Eine wichtige Aufgabe der mechanischen Technologie ist die Vorhersage des Verhaltens eines bestimmten Körpers, wenn er dem Angriff bestimmter Kräfte ausgesetzt ist oder wenn er in eine bestimmte Form gezwungen wird. Das Endziel ist die Beurteilung der Möglichkeit einer bestimmten Umformung und die Berechnung des dazu aufzuwendenden Arbeitsbedarfs.

Andererseits sucht die geologische Forschung, nachdem erst einmal der vorhandene Zustand gestörter Gebiete durch Konstruktion ermittelt ist, die Wirkungsweise tektonischer Kräfte zu ergründen, über die zur Zeit wenig befriedigende Anschauungen bestehen.

Beide Wissenszweige vermögen sich, wie die Ausführungen gezeigt haben dürften, gegenseitig fruchtbringend zu ergänzen.

Die Bedeutung des hier vorgenommenen Verknüpfungsversuches liegt für die Geologie darin, daß sie erfahrungsgemäß erkannte und experimentell nachprüfbare Gesetze der Metallverformung an Stelle rein geologischer Arbeitshypothesen zu setzen vermag.

Für die Technologie besteht der Nutzen unter anderem darin, daß die Gesetzmäßigkeiten der Verformungsvorgänge an den mit bloßem Auge verfolgbaren Gliederungen geschichteter Gesteinsmassen in natürlichen Aufschlüssen losgelöst von der unvermeidlichen Starrheit des Experiments erkannt werden können.

Anmerkungen zu den Abbildungen 9—23.

A → ← B Ausgleichsbereich.

Abb. 9. Permisches Salzlager; Graf-Moltke-Schacht bei Schönebeck-Magdeburg; E. Seidl.

Abb. 10, 11, 12, 15, 17, 20. Siehe insbesondere die Konstruktionen in den Abhandlungen von E. Seidl über Salzlagerstätten, Zeitschr. d. dtsch. geol. Ges. Bd. 65, S. 124ff. 1913; Arch. f. Lagerstättenforschung Heft 10. 1914; Heft 13. 1922; Kali 1923, S. 7ff., sowie die Experimente von F. Schuh: Z. Kali Heft 1, S. 145ff. 1922.

Abb. 10. ⚒, Bl. Kalisalzschächte und Bohrungen projiziert.

Abb. 11. Siehe die Abhandlungen von E. Seidl, die 1926 über die Bergbauaufschlüsse des permischen Salzlagers in den Nördlichen Kalkalpen erscheinen.

Abb. 12. E. Seidl betr. Werra-Fulda-Kalisalzgebiet. Z. Kali 1923, S. 7ff. und Bild 23; o. K. = oberes Kalilager, u. K. = unteres Kalilager.

Abb. 13. Steinkohlenformation; Oberschlesien, Veronikaflöz, Steinkohlenbergwerk Königin Luise-Ostfeld. Aufnahme K. Seidl, 1920.

Abb. 14. Steinkohlenformation; Saarbrücken, Flöz Friedrich, Steinkohlengrube Itzenblitz, A. Uthemann, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1894, S. 149.

Abb. 15. Permisches Salzlager in Mitteldeutschland; Störungszone des Oberen Allertales; Kaliwerk Burbach. E. Seidl: Arch. f. Lagerstättenforschung Heft 26, S. 131, Bild 46.

Abb. 16. Die vielumstrittene „Glarner Doppelfalte" im nördlichen Teil der Westalpen nach der Auffassung von A. Escher von der Linth, H. Mylius, E. Seidl (frühere Auffassung von A. Heim). Alb. Heim: Untersuchungen über den Mechanismus der Gebirgsbildung 1878, Atlas: Taf. IV—VII. Alb. Heim: Geologie der Schweiz, Bd. II, 1. Heft, S. 12. H. Mylius: Ein geologisches Profil von Säntis zu den Bergamasker Alpen. N. Jb. f. Min. Bd. 41, S. 237—341. 1917.

Abb. 17. Permisches Salzlager in Mitteldeutschland, Mansfelder Salzbecken; Oberrisdorfer Schlucht; älteres und jüngeres Steinsalzlager getrennt durch ein Anhydrit-(A), Salzton-(T) und Kalilager-(K). Die Längen zwischen den Bohrungen sind stark verkürzt. y = Salzhutgrenze; 10, 17 ... Bohrungen. E. Seidl, betr. Werra-Fulda-Kalisalzgebiet, S. 7ff., Bild 7.

Abb. 18. Permisches Steinkohlenlager; Böhmen. Rohanstollen der Valeskabaue. O. Stutzer: Kohle S. 332 (nach F. Katzer: Geologie von Böhmen).

Abb. 19. Streckenaufschluß eines Teiles des etwa 20 m mächtigen älteren Kalilagers des Permischen Salzlagers im Staßfurter Salzbecken.

Abb. 20. Tonbank von 4 m Mächtigkeit ursprünglich im jüngeren Steinsalz des permischen Salzlagers Mitteldeutschland (Symmetrielinie S—S). E. Seidl: Archiv für Lagerstättenforschung Heft 10, S. 56, Bild 27.

Digitized by Google

Abb. 21. Kupferkieslager Rammelsberg, Harz (Grundriß). Das „Neue Lager" wurde erst sehr spät entdeckt, weil man die Verjüngungen als ursprünglich und nicht tektonisch gesetzmäßig entstanden annahm. Klockmann nach W. Stelzner und A. Bergeat: Die Erzlagerstätten.

Abb. 22. Tektonisch deformierte Anhydrit-Tonbank im permischen Salzlager der Nördlichen Kalkalpen; Salzbergwerk von Berchtesgaden; Belegstück aus der Sammlung E. Seidl.

Abb. 23. Belegstück aus der Sammlung der Technischen Hochschule Charlottenburg.

Wir danken Frl. Ch. Zierold bestens für die Mitwirkung an der Untersuchung.

Anwendung der Röntgenstrahlen für die Werkstoffuntersuchung.

Von G. Sachs[1]).

Laues Entdeckung der Beugung oder Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen ist von großer Tragweite für die Physik geworden.

Auch in der Technik verspricht die Anwendung von Röntgenstrahlen ein wertvolles Hilfsmittel für Untersuchungszwecke zu werden. Durch zahlreiche Forschungsarbeiten, die in den letzten Jahren durchgeführt wurden, sind die Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenverfahren soweit erkannt, daß es heute möglich erscheint, sich ein Bild über die Bedeutung von Röntgenuntersuchungen für einige Zweige der Technik zu machen. Im folgenden sei daher versucht, einen Überblick über die Verwendung von Röntgenstrahlen in der Metallkunde und die hierdurch gewonnenen, praktisch wichtigen Ergebnisse zu geben.

Reflexionserscheinungen an Kristallen.

Die meisten Röntgeneffekte lassen sich am leichtesten erklären, wenn von den Reflexionserscheinungen des gewöhnlichen Lichtes an Kristallflächen ausgegangen wird.

Ein Kristall besteht aus einem „Raumgitter" von Atomen[2]), die in den drei Richtungen des Raumes periodisch aufeinanderfolgen.

Das anschaulichste Kennzeichen sind seine ebenen Begrenzungsflächen, deren Ausbildung nach unserer heutigen Kenntnis dem Umstand zu verdanken ist, daß in solchen Flächen die Atome besonders dicht beieinander sitzen. Kristalle mit natürlichen Wachstumsflächen, Abb. 1, finden sich häufig in der Natur oder können auch künstlich gezüchtet werden. Vielfach sind die Kristalle jedoch infolge Wachstumsbehinderung unvollkommen ausgebildet. In solchen Fällen ist es häufig möglich, durch Spalten natürliche Kristallflächen bloßzulegen, Abb. 2 und 4.

Abb. 1. Natürlich gewachsener Zuckerkristall.

Beim Erstarren eines Gußstückes wachsen die Metallkristalle in der Regel von vielen Stellen der Schmelze aufeinander los, bis der Raum aufgefüllt ist. Die ziemlich glatten Begrenzungsflächen eines Kristalls aus einem solchen „Kristallhaufwerk", z. B. dem Bodensatz in einem Hochofen, einer „Ofensau", Abb. 3, sind also nicht wirkliche Kristallflächen, sondern lediglich durch das Aneinanderwachsen benachbarter Kristalle entstanden. Jedoch lassen sich auch an solchen Kristallen bisweilen wirkliche Kristallflächen durch Spalten freilegen, Abb. 4.

Auch einzelne Metallkristalle, die heute bis zu erheblichen Abmessungen hergestellt werden können[3]), wachsen nicht mit kristallographischen Flächen aus. Vielmehr werden sie meist ent-

[1]) Original: Z. V. d. I. Bd. 70, S. 1634. 1926.

[2]) Für das Verständnis der Röntgenerscheinungen, soweit sie hier erörtert werden, kann der besondere Bau des Atomes meist außer Betracht bleiben.

[3]) Über die verschiedenen Herstellungsverfahren vgl. Z. f. Met. Bd. 17, S. 238. 1925.

Digitized by Google

sprechend dem Herstellungsverfahren in der Form von Stäben, Drähten oder Blechen gewonnen. In diesen ist das Kristallgitter irgendwie eingelagert, ohne daß sich dem Stäbchen ohne weiteres ansehen läßt, welche Orientierung das Kristallgitter zu den Stabbegrenzungen aufweist.

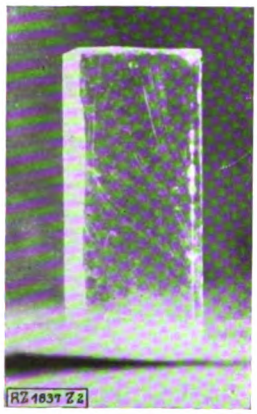


Abb. 2. Steinsalzprisma, aus einem Steinsalzblock herausgespalten.

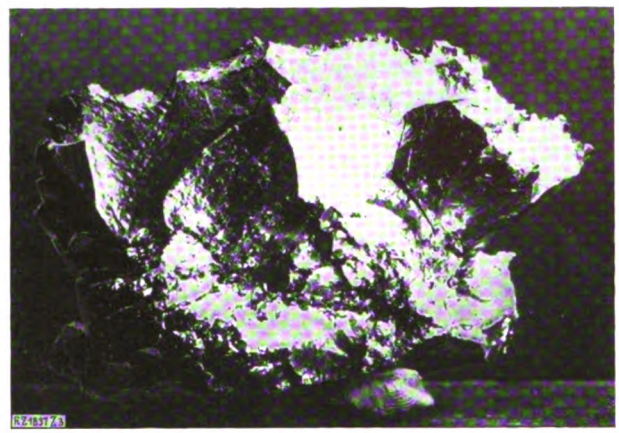


Abb. 3. Ofensau von phosphorhaltigen Eisenkristallen. (Veranschaulicht den Aufbau jedes metallischen Werkstückes.)

An diesen Kristallen können jedoch durch Anwendung geeigneter Ätzmittel Reflexionserscheinungen aufgedeckt werden, die eine Orientierungsbestimmung ermöglichen[1]). Es ist dies die bekannte „Flächenätzung", die auch der Metallmikroskopie mit als Grundlage dient. Ein geätzter Aluminiumkristall erscheint z. B., Abb. 5, bei einseitiger Beleuchtung in drei zueinander senkrechten Blickrichtungen blendend hell, in dazwischen liegenden Richtungen dunkel. Das Ablösen durch das Ätzmittel legt nämlich submikroskopische Kristallflächen, Abb. 6, frei, die das Licht wie (nicht ganz ebene) Spiegel zurückwerfen. Durch Anwendung von polarisiertem Licht, d. h. einseitig schwingendem Licht, lassen sich diese Reflexionserscheinungen bei einigen Metallen in lebhafte, wechselnde Farben umsetzen[2]).

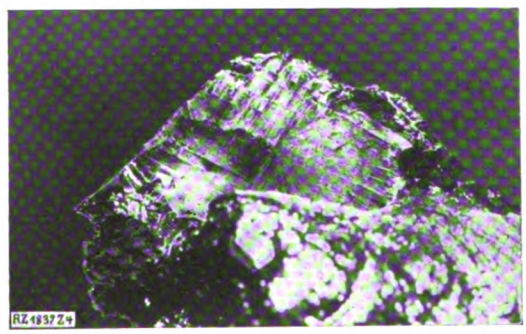


Abb. 4. Spaltfläche von einem Eisenkristall der Ofensau in Abb. 3.

Abb. 5. Aluminiumstäbchen, stark geätzt. Es zeigt zwei aneinandergewachseneKristalle, von denen der untere das Licht in die photographische Kamera reflektiert und daher hell erscheint, während der obere infolge andersgerichteter Reflexion dunkel aussieht.

Orientierungsbestimmungen an Metallkristallen haben ergeben, daß auch sie bei ihrem Wachstum wichtige, d. h. dicht mit Atomen besetzte Gitterrichtungen als Wachstumsrichtungen bevorzugen[3]).

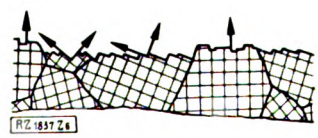


Abb. 6. Schematische Darstellung der Reflexionswirkung einer geätzten Metalloberfläche.

[1]) E. Heyn: Mitt. Königl. Techn. Vers.-Anst. Bd. 16, S. 310. 1898. J. E. Stead: J. Iron. Steel Inst. Bd. 53, S. 145. 1898, I; Bd. 54, S. 137. 1898, II. J. Czochralski: Z. f. Anorg. Chem. Bd. 144, S. 131. 1925. G. Sachs: Z. f. Met. Bd. 17, S. 299. 1925. G. Tammann: Z. f. Anorg. Chem. Bd. 148, S. 293. 1925.

[2]) G. Sachs: Z. f. Met. Bd. 17, S. 299. 1925.

[3]) P. W. Bridgman: Proc. Am. Ac. Arts Sciences Bd. 60, S. 306. 1925. C. F. Elam: Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 517. 1925. E. Schiebold und G. Sachs: Z. f. Krist. Bd. 63, S. 34. 1926.

Digitized by Google

Das Laue-Verfahren.

Auch ein Teil der Röntgenerscheinungen kann nach Bragg einfach als Reflexion der Röntgenstrahlung an dicht mit Atomen besetzten Kristallflächen aufgefaßt werden. Fällt ein Lichtstrahlenbündel auf einen facettierten Edelstein, so ergeben die von den einzelnen Kristallflächen zurückgeworfenen Strahlen auf einer photographischen Platte[1]), Abb. 7, ein Reflexbild, das im Aussehen und auch in seiner Bedeutung weitgehend einer „Laue-Aufnahme", Abb. 8, entspricht. Eine solche Laue-Aufnahme[2]) entsteht, wenn ein unbeschädigter Kristall, Abb. 9,

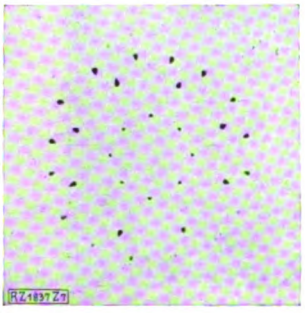


Abb. 7. Reflexbild eines in Brillantschliff fazettierten Granats. (Nach Rösch.)

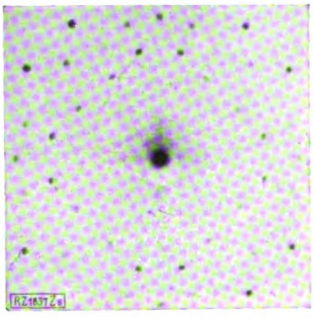


Abb. 8. Laue-Aufnahme eines Steinsalzkristalls. (Durchleuchtung senkrecht zu einer Würfelfläche.)

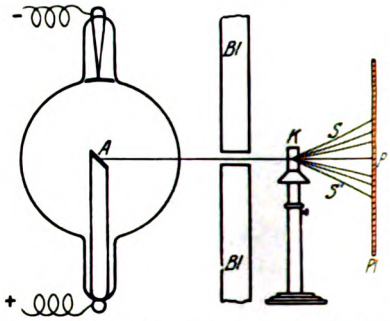
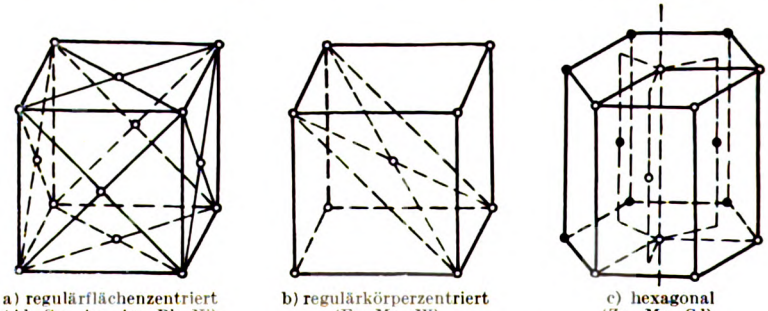


Abb. 9. Laue-Verfahren. (Nach Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen.)

mit einem Bündel von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge, mit sogenannter weißer oder kontinuierlicher Röntgenstrahlung, durchleuchtet wird, und die abgebeugten Strahlen auf eine senkrecht zum ursprünglichen Röntgenstrahlenbündel (Primärstrahl) aufgestellte photographische Platte fallen.

Ein jeder „Interferenzpunkt" der Laue-Aufnahme verdankt sein Entstehen der Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Schar paralleler, äußerlich nicht in Erscheinung tretender Kristall-



a) regulärflächenzentriert (Al, Cu, Ag, Au, Pb, Ni) b) regulärkörperzentriert (Fe, Mo, W) c) hexagonal (Zn, Mg, Cd).

Abb. 10. Ausschnitte aus den wichtigsten Gittern der Metalle.

flächen. Fällt der Röntgenstrahl parallel einer wichtigen Kristallrichtung auf den Kristall auf, so entsteht ein schönes regelmäßiges Bild, Abb. 8, andernfalls fällt das Laue-Bild weniger regelmäßig aus[3]), Abb. 12. Durch ein besonderes Verfahren läßt sich aus einer solchen Laue-Aufnahme

[1]) S. Rösch: Ber. Math.-Phys. Kl. Sächs. Ak. Wiss. Bd. 87. 1925.

[2]) Die wiedergegebenen Laue-Aufnahmen sind mit einer Lilienfeld-Röhre mit Platin-Antikathode bei 80 kV Spannung und 8 mA Stromstärke aufgenommen. Die meisten wiedergegebenen Aufnahmen sind der besseren Darstellung wegen von Diapositiven abgezogen.

[3]) Die Anordnung der einzelnen Interferenzpunkte zu Ellipsen (Zonenkreisen) beruht auf dem gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen verschiedenen Kristallflächen.

Digitized by Google

bei bekanntem Gitter die Lage des Gitters in der Versuchsprobe bestimmen, was dem Röntgenbild nicht ohne weiteres zu entnehmen ist[1]).

Die Bestimmung des Kristallgitters, d. h. der Anordnung der einzelnen Atome im Kristall, wird im folgenden nur kurz bei der Besprechung der Legierungsforschung gestreift werden, obwohl auch die Eigenschaften der reinen Metalle offenbar davon abhängen, wie ihr Gitter aufgebaut ist. So werden wohl die Schwierigkeiten in der Verarbeitung von Zink höchstwahrscheinlich auch mit darauf beruhen, daß das Gitter von Zink verhältnismäßig verwickelt ist, Abb. 10c. Die Metalle bevorzugen einige einfache Gitter; die meisten Werkstoffe haben entweder ein regulär-flächenzentriertes, Abb. 10a, oder ein regulär-körperzentriertes Gitter, Abb. 10b. Abb. 10 zeigt kleine Ausschnitte aus solchen Gittern. (Der kleinstmögliche Ausschnitt, aus dem der Kristall durch paralleles Aneinandersetzen aufgebaut werden kann, heißt Elementarkörper.)

Abb. 11. Gedehnter Aluminiumkristall mit Einschnürung und Gleitlinien.

Untersuchungen an Metallkristallen.

Die Güte eines Werkstoffes läßt sich letzten Endes nur planmäßig verbessern, wenn sein Verhalten unter den in Frage kommen-

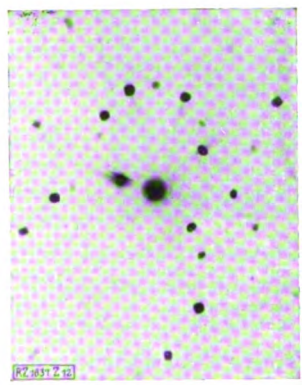


Abb. 12. Laue-Aufnahme eines „sauberen" Aluminiumkristalls.

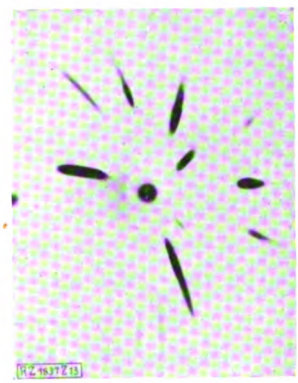


Abb. 13. Laue-Aufnahmen eines gedehnten Aluminiumkristalls.

den Umständen nicht nur als Erscheinung bekannt, sondern auch in ihrem Wesen erkannt ist. Das Verhalten eines metallischen Werkstückes insbesondere ist so außerordentlich verwickelt, daß anerkanntermaßen nur das Studium einzelner Kristalle einen wirklichen Einblick in die sich abspielenden Vorgänge zu geben verspricht.

Durch mechanische Beanspruchung in der Kälte (Kaltverformung) wird ein hochschmelzender Werkstoff in seinen Eigenschaften stark verändert. Diese Verfestigung, die sich besonders deutlich in der erhöhten Härte äußert, ist eine Eigenschaft des einzelnen Kristalls[2]).

Im äußeren Aussehen verändert sich ein Kristall durch Verformung in der Weise, daß er durch eine Schar paralleler Gleitflächen unterteilt wird, Abb. 11, längs denen sich seine einzelnen Teile wie aneinandergeklebte Geldstücke verschieben (Mügge, Mark-Polanyi-Schmid, Carpenter-Taylor-Elam)[3]). Dieser Vorgang ist durch kristallographische und mechanische Gesetze weitgehend bestimmt. Die Verformung ist in den meisten Fällen mit einer Drehung des Kristallgitters gegenüber den Beanspruchungsrichtungen und Verkrümmungen der einzelnen Kristallteile verknüpft. Hiernach erklären sich auch die Veränderungen im Röntgenbild, Abb. 12 und 13, durch die Verformung (Rinne, Groß, Schiebold).

[1]) E. Schiebold und G. Sachs: Z. f. Krist. Bd. 63, S. 34. 1926.

[2]) K. Mark, M. Polanyi und E. Schmid: Z. f. Phys. Bd. 12, S. 58. 1922; vgl. Z. f. Met. Bd. 16, S. 32. 1924.

[3]) Vgl. G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, Leipzig 1925, S. 111.

Digitized by Google

Infolge der Verkrümmung der Kristallteile sind die reflektierenden Kristallflächen einer Art nicht mehr einander parallel, und die Interferenzpunkte werden infolgedessen in radiale Streifen ausgezerrt. Da ferner durch die Drehung des Gitters die Kristallflächen ihre Lage im Raume verändert haben, liegen die verzerrten Interferenzpunkte der verformten Probe nicht mehr an den gleichen Stellen wie die Interferenzpunkte der Ausgangsprobe. Einige verschwinden auch und neue tauchen auf. Weitergehende Schlüsse (Czochralski) lassen sich aus solchen Aufnahmen nicht ziehen.

In ganz ähnlicher Weise äußern sich auch Gußspannungen, Abb. 14, in den einzelnen Kristallen eines Gußstückes, Abb. 15. Wichtige Aufschlüsse verspricht die Untersuchung einzelner Kristalle vor allem auch über die Vorgänge der Rekristallisation und Warmverformung, die von großer praktischer Bedeutung sind, zu geben[1]).

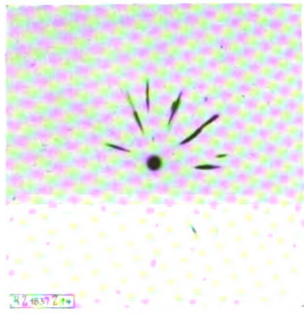


Abb. 14. Laue-Aufnahme von Kupferkristallen eines Gußbarrens. Verzerrungen der Flecke infolge von Gußspannungen.

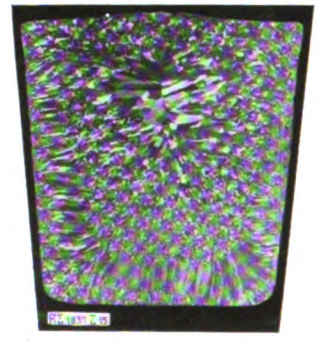


Abb. 15. Gegossener Kupferbarren mit sehr ungleichmäßigem Gefüge, das für die Weiterverarbeitung ungünstig ist.

Für die Untersuchung von Gefügeänderungen in Kristallhaufwerken kommt Durchleuchtung mit kontinuierlichem Licht weniger in Frage. Mit zunehmender Kristallzahl treten immer mehr Flecken im Röntgenbild auf. Eine Verfolgung der einzelnen Flecken, die für die genaue Deutung notwendig ist, wird mit wachsender Kornzahl bald unmöglich. Immerhin gestatten auch Laue-Aufnahmen von bevorzugten Kristallanordnungen gewisse Rückschlüsse und können als Ergänzung der später beschriebenen Verfahren wertvoll sein. Bevorzugte Kristallanordnungen, wie sie u. a. nach Verformungen und nach Rekristallisationen entstehen, äußern sich in einer schönen, symmetrischen Anordnung und Auszerrung der Flecken, Abb. 16 und 17. Auch kann aus den Laue-Aufnahmen, Abb. 17, grundsätzlich die Kristallgröße bestimmt werden[2]), die erfahrungsgemäß für die Brauchbarkeit eines Werkstoffes von großer Bedeutung ist.

Das Laue-Verfahren wird deshalb gern zu Orientierungszwecken benutzt, weil das kontinuierliche Röntgenlicht besonders durchdringungsfähig ist und daher auch von dickeren Gegenständen Aufnahmen in verhältnismäßig kurzer Zeit liefert.

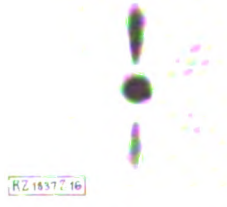


Abb. 16. Laue-Aufnahme eines gezogenen Aluminiumdrahtes.

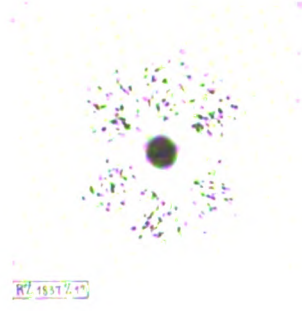


Abb. 17. Laue-Aufnahme eines feinkristallinen Aluminiumstäbchens mit gleichmäßig orientierten Kristallen.

Einfarbiges Röntgenlicht.

Als Hilfsmittel für die Metallforschung sind hauptsächlich solche Röntgenverfahren entwickelt worden, die mit monochromatischem oder einfarbigem Röntgenlicht, d. h. mit Röntgenstrahlen von einer bestimmten Wellenlänge (oder auch mehreren) arbeiten[3]).

Bei der Besprechung des Laue-Verfahrens ist ein wichtiger Umstand unerörtert geblieben, weil er für dessen Verständnis nur von untergeordneter Bedeutung ist. Eine

[1]) Vgl. R. Karnop u. G. Sachs: Z. Phys. Bd. 42, S. 283. 1927.

[2]) Vgl. auch Frhr. v. Göler und G. Sachs: Z. f. Met. Bd. 19. S. 90. 1927.

[3]) Für gewisse Zwecke kann auch die Verwendung einer Strahlung von Vorteil sein, die neben kräftiger Strahlung bestimmter Wellenlänge noch kontinuierliche Strahlung enthält, also die Vorteile der Laue-Aufnahme und der Aufnahmen mit einfarbigem Licht in sich vereinigt. Solche Aufnahmen sind im folgenden meist wiedergegeben. Sie sind mit einer Lilienfeld-Röhre mit Molybdän-Antikathode bei 70 kV Spannung und 8 mA Stromstärke, Belichtungsdauer 30—60 min, aufgenommen.

Digitized by Google

Kristallflächenschar reflektiert nämlich nicht die gesamte auf sie fallende Strahlung, Abb. 18, sondern von dieser nur einige ausgezeichnete Wellenlängen λ, die die mit den Abständen d der betreffenden Kristallflächen voneinander und ihrer Neigung α zum Röntgenstrahl die von Bragg aufgestellte Beziehung erfüllen:

$$n\lambda = 2d \sin\alpha,$$

worin n irgendeine ganze Zahl 1, 2, 3 usw. sein kann. Der Grund hierfür kann darin erblickt werden, daß das Röntgenlicht nicht an einer einzigen Kristallfäche, sondern an einer Schar solcher Flächen reflektiert wird. Hierbei tritt aber ein Zusammenwirken, eine Interferenz der Lichtwellen ein, die nur solche gleicher Schwingungsphase übrig läßt. Bei bestimmter Wellenlänge und bestimmtem Kristallflächenabstand ist also der Reflexionswinkel oder „Glanzwinkel" α festgelegt.

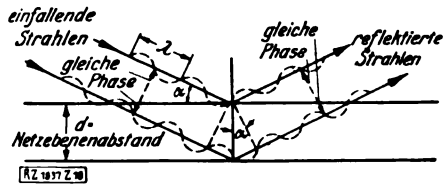


Abb. 18. Die Entstehung von Röntgeninterferenzen nach der Vorstellung von Bragg. Die reflektierten Strahlen treten nur dann auf, wenn sie von gleicher Phase sind.

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlen
α Reflexionswinkel.

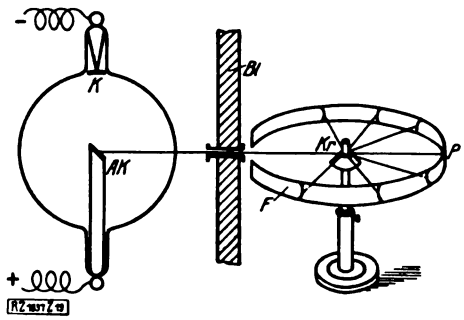


Abb. 19. Debye-Scherrer-Verfahren. Nach Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen.

Das reflektierte Licht strahlt daher bei einem völlig ungeordneten Haufwerk von einem System der Kristallflächen gleicher Art nur auf einen Kegelmantel aus, der auf einer Platte oder einem Film in entsprechenden Kegelschnitten (Interferenzkreisen) auftritt, Abb. 20 u. f. Einfarbiges Röntgenlicht kommt nur überall dort zur Anwendung, wo die Kristalle so viele Lagen einnehmen, daß sich von den Kristallflächen einige Lagen in Reflexionsstellung befinden. Das ist bei Kristallhaufwerken in der Regel der Fall. Das Röntgenlicht sucht sich also sozusagen aus der Mannigfaltigkeit der Kristallagen diejenigen zur Reflexion aus, die zu seiner Wellenlänge passen.

Andernfalls können auch durch Drehen des Präparates solche Stellungen durchschritten werden. Auf dieses Drehkristallverfahren (Bragg, de Broglie, Schiebold, Seemann, Polanyi), das hauptsächlich zur Bestimmung des Kristallaufbaues angewendet wird, soll hier nicht näher eingegangen werden. Am meisten benutzt wird eine einfache Durchleuchtung des Präparates, Abb. 19, mit dahintergestellter Platte senkrecht zum Röntgenstrahl oder mit einem um das Präparat konzentrisch herumgelegten Film (Debye-Scherrer, Hull).

Legierungsforschung.

In der Röntgenanalyse ist der Legierungsforschung[1]) ein äußerst wertvolles Untersuchungsverfahren entstanden (Westgren). Aus der Lage und Stärke der Interferenzkreise auf einem Film, Abb. 20, kann nicht nur die Anzahl der vorhandenen Kristallarten, sondern grundsätzlich auch ihr Aufbau bis in alle Einzelheiten hinein bestimmt werden. Dagegen ist die Bestimmung der Mengenanteile der einzelnen Kristallarten noch nicht mit Erfolg versucht worden.

Die Anordnung der Interferenzkreise auf einer Debye-Scherrer-Aufnahme, Abb. 20 u. f. und ihre Intensität bestimmen die gegenseitige Anordnung der einzelnen Atome im Gitter zueinander, also den Gittertypus. Aus dem Abstand der Kreise vom Durchstichpunkt des Röntgenstrahls können anderseits die Entfernungen der Atome voneinander, die Gitterkonstanten, berechnet werden. Man verfährt zur Bestimmung der Atomlagen in der Weise, daß man die Durchmesser der einzelnen Interferenzkreise ausmißt und ihre Intensitäten schätzt. Auf Grund der vermuteten Anordnungen werden dann Lage und Stärke der zu erwartenden Interferenzen berechnet, bis Übereinstimmung erreicht ist.

[1]) Vgl. das zusammenfassende Referat von G. Sachs in Z. f. Met. Bd. 18, S. 31f. 1926.

Digitized by Google

Die Eigenschaften von Legierungen hängen in hohem Maße von der Natur der Kristallarten ab, aus denen sie bestehen. Die sogenannten Mischkristalle sind nach langer Erfahrung sehr formänderungsfähig. Sie haben dann in der Regel das gleiche Gitter wie einer der reinen Stoffe, aus denen sie bestehen, also im Röntgenbild die gleiche Anordnung der Interferenzkreise, Abb. 20. Nur die Abstände der Interferenzen, also die Gitterkonstanten, ändern sich linear mit den Gehalten an den verschiedenen Stoffen, deren Atome sich nicht ganz gleichmäßig, oder wie man sagt, nach „statistischen Gesetzen", in den Besitz der einzelnen Gitterpunkte teilen.

Andere Kristallarten sind dagegen meist außerordentlich spröde. Die Röntgenanalyse hat u. a. gezeigt, daß in vielen Legierungsreihen gleichgebaute Kristallarten auftreten, Abb. 21, die sich auch in ihren Eigenschaften ähneln. Damit kommen wir der wichtigen Aufgabe näher, aus dem Aufbau von Legierungen ihre Eigenschaften vorhersagen zu können.

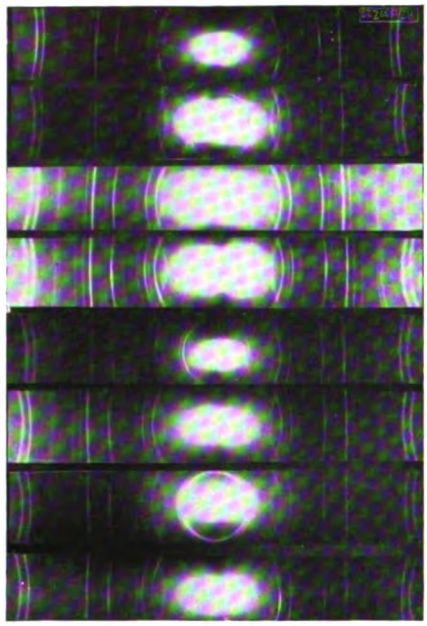


Abb. 20. Debye-Scherrer-Aufnahmen (Filme) von Palladium-Gold-Legierungen. An dem sich von Aufnahme zu Aufnahme ändernden Halbmesser entsprechender Interferenzkreise erkennt man die Veränderung der Gitterkonstante.

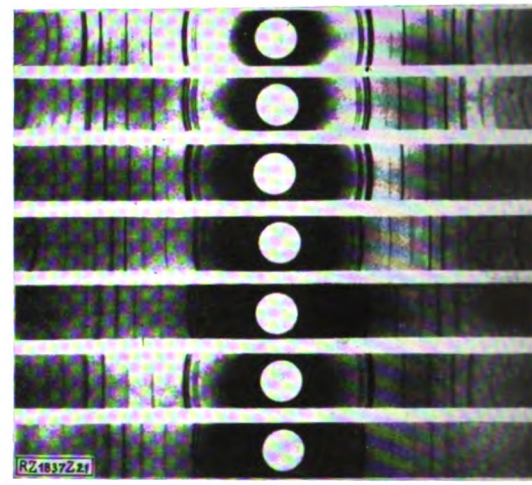


Abb. 21. Debye-Scherrer-Aufnahmen einiger gleichgebauter Legierungen. (Nach Westgren-Phragmen 1925.)

Eine wichtige Frage ist auch die Klärung von Umwandlungsvorgängen. Bei Stahl sind zwei voneinander verschiedene Modifikationen gefunden worden (Westgren, Wever), von denen die eine von Raumtemperatur bis etwa 900° und dann wieder dicht unter dem Schmelzpunkt, die andere im dazwischenliegenden Temperaturgebiet beständig ist. Auf dem Umwandlungsvorgang beruht auch das Härtungsvermögen des Stahls. Bezüglich der Vorgänge bei der Veredelung von Aluminiumlegierungen haben Röntgenuntersuchungen bisher nur die Abwesenheit stärkerer Gefügeänderungen erwiesen[1]).

Nachweis von Kaltverformungen und Rekristallisation (Verformungstexturen).

Ein weiteres Anwendungsgebiet finden die Röntgenstrahlen zum Nachweis stattgefundener Kaltverformung und Rekristallisation[2]). Ein völlig ungeordnetes Kristallhaufwerk gibt bei Durchleuchtung mit einfarbigem Röntgenlicht auf einer photographischen Platte eine Anzahl

[1]) G. Sachs: Z. f. Met. Bd. 18, S. 209. 1926.

[2]) Vgl. die Zusammenfassung der einschlägigen Untersuchungen in der Arbeit von E. Schiebold: Z. f. Met. Bd. 16, S. 417f. 1924.

Digitized by Google

von geschlossenen Interferenzkreisen. Diese sind je nach der Größe der einheitlich reflektierenden Bereiche, der Kristallkörner, in kleinere oder größere Pünktchen aufgeteilt, Abb. 22.

Wird ein Metall kaltverformt, so ändert sich mit den Eigenschaften des Stoffes, der „hart" wird, auch wieder das Röntgenbild. Die einzelnen Pünktchen verzerren sich infolge der vorher erwähnten Verkrümmungen der Kristallteile, und es lassen sich schließlich keine Pünktchen mehr, sondern nur eine ununterbrochene Schwärzung erkennen. Die einheitlich reflektierenden

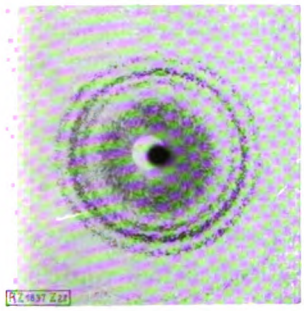


Abb. 22. Debye-Scherrer-Aufnahme (untermischt mit kontinuierlicher Strahlung) eines geglühten Aluminiumbleches mit ungeordneten Kristallen.

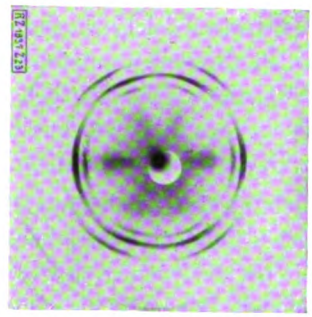


Abb. 23. Debye-Scherrer-Aufnahme des Fließkegels eines zerrissenen Aluminiumdrahtes. (Durchleuchtung senkrecht zur Drahtachse.)

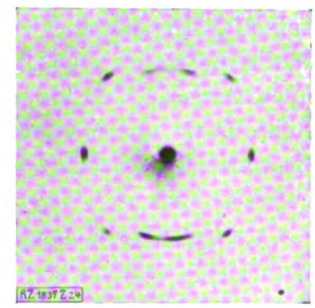


Abb. 24. Debye - Scherrer - Aufnahme eines gewalzten Aluminiumbleches. (Durchleuchtung senkrecht zur Walzebene.)

Kristallbereiche sind nunmehr so klein, daß sie von der photographischen Platte nicht mehr unterschieden werden können. Die Interferenzkreise sind ferner bei den Aufnahmen von Stoffen, die starken Kaltverformungen unterworfen waren, in der Regel in einzelne Stücke aufgeteilt, Abb. 23 und 24. Das bedeutet, daß in einem verformten Haufwerk gewisse Gitterlagen fehlen und andere entsprechend häufiger vertreten sind, daß also eine Gleichrichtung (Verformungstextur) der Kristallteile eingetreten ist (Polanyi).

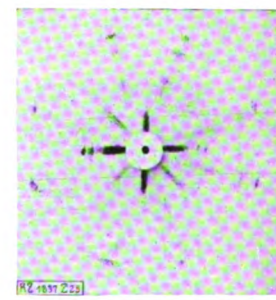


Abb. 25. Debye-Scherrer-Aufnahme eines bei 600° geglühten Kupferbleches. (Durchleuchtung senkrecht zur Walzebene.) Die Kristalle liegen mit einer Würfelfläche in der Walzebene und einer Würfelkante parallel zur Walzriehtung.

Aus mehreren solchen Aufnahmen in verschiedenen Richtungen lassen sich die Kristallagen im verformten Stoff bestimmen. Es hat sich gezeigt, daß diese Anordnungen die gleiche Symmetrie wie der betreffende Verformungsvorgang haben und für die Art des vorangegangenen Verformungsvorganges kennzeichnend sind[1]). Man spricht von Fasertextur, wenn, wie beim Zugversuch, Abb. 23, Druckversuch, Torsionsversuch und beim Ziehen durch eine Düse eine Richtung bevorzugt ist, während alle dazu senkrechten gleichwertig sind. In solchen Fällen ist die ungefähre Bestimmung der Anordnungen an Hand einer einzigen Aufnahme senkrecht zur bevorzugten Achse (Faserachse) möglich, da sich erfahrungsgemäß die Gitterteilchen der verformten Probe stets mit einer ihrer wichtigsten Kristallrichtungen in die Faserachse einstellen. In andern Fällen, wie z. B. beim Walzen, Abb. 24, reicht eine einzige Aufnahme meist nicht aus. Man geht dann exakt in der Weise vor, daß man an Hand verschiedener Aufnahmen die zu den Stücken der Interferenzkreise gehörigen Kristallagen berechnet oder einfacher noch mit Hilfe der in der Kristallographie gebräuchlichen stereographischen Projektion konstruiert. Durch Übereinanderlagerung verschieden gerichteter Verformungen, z. B. durch wechselseitiges Stauchen in drei zueinander senkrechten Richtungen, können auch hochsymmetrische Kristallanordnungen geschaffen werden[2]). Die Entstehung aller dieser Anordnungen läßt sich mit dem Verhalten einzelner Kristalle beim Zugversuch durch mechanische und geometrische Betrachtungen verknüpfen[3]).

[1]) Vgl. K. Weißenberg: Ann. Phys. (4) Bd. 69, S. 409. 1922; Z. f. Krist. Bd. 61, S. 58. 1925.

[2]) G. Sachs und E. Schiebold: Z. Bd. 69, S. 1557f. 1925.

[3]) G. Sachs und E. Schiebold: Naturwiss. Bd. 13, S. 964. 1925.

Digitized by Google

Durch Glühen werden die durch Kaltverformung veränderten Eigenschaften wieder rückverändert, der Stoff wird wieder „weich". Hiermit parallel geht eine Neubildung des Gefüges, die „Rekristallisation". Diese äußert sich im Röntgenbild im Wiederauftreten von Pünktchen, Abb. 22. Durch Röntgenaufnahmen kann der Beginn und der Verlauf der Rekristallisation ebenso zuverlässig und einfacher nachgewiesen werden wie mit Hilfe metallographischer Gefügeuntersuchungen[1]). Dort, wo der zu untersuchende Gegenstand nicht beschädigt werden kann, wie z. B. bei Kesselblechen, bietet die Röntgenuntersuchung eine Prüfungsmöglichkeit für die Zukunft. Die durch Verformung bewirkte Gleichrichtung der Kristalle geht beim Glühen häufig mehr oder weniger stark zurück. Bisweilen entstehen aber auch neue, ausgesprochene Anordnungen, Abb. 25[2]). Dies erklärt die verschiedentlich gemachte Beobachtung, daß geglühte Werkstoffe in verschiedenen Richtungen verschiedene Eigenschaften haben, und eröffnet die Aussicht, gewisse Eigenschaften, z. B. die elektrische Leitfähigkeit, systematisch zu verbessern.

Untersuchung des Wachstumgefüges.

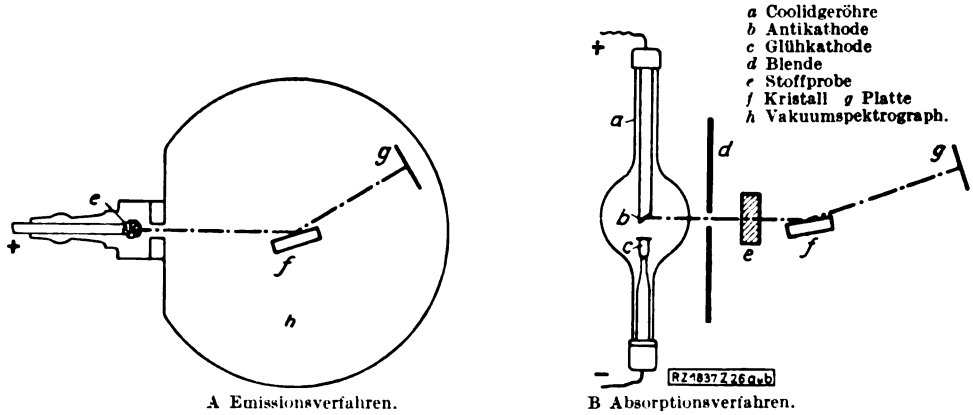
Röntgenuntersuchungen versprechen möglicherweise noch für den Gießereibetrieb und die Metallelektrolyse von weiterer praktischer Bedeutung zu werden. Die Eigenschaften von Gußbarren[3]) und Elektrolytblechen hängen in hohem Maße von der Ausbildung des Gefüges ab; und die Röntgenstrahlen dürften in manchen Fällen eine bequeme Kontrolle und planmäßige Lenkung des Gefüges gestatten[4]).

Der Nachweis gesetzmäßiger Wachstumsanordnungen erfolgt in gleicher Weise wie die Untersuchung der Gefügeänderungen durch Kaltverformung[5]).

Chemische Analyse.

Auch der chemischen Analyse sind in den röntgenographischen Untersuchungsverfahren wertvolle Hilfsmittel entstanden. Hierfür sind zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren entwickelt worden.

Das Emissionsverfahren (Hadding, Coster, Stintzing) beruht auf den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die besprochenen Untersuchungen. Die Reflexion von Röntgenstrahlen an



A Emissionsverfahren. B Absorptionsverfahren.

Abb. 26 A und B. Schema der chemischen Analyse mittels Röntgenstrahlen.

Kristallgittern ist nicht nur zur Bestimmung des Kristallbaues und der Kristallagen, sondern auch zur Messung der Röntgenstrahlen geeignet, da ja jede Wellenlänge von den Kristallflächen in eine andere Richtung hingeworfen wird.

[1]) R. Glocker, E. Kaupp und K. Widmann: Z. f. Met. Bd. 17, S. 353. 1925; G. Sachs und E. Schiebold: Z. f. Met. Bd. 17, S. 400. 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs: Z. f. Met. Bd. 19, S. 90. 1927.

[2]) R. Glocker und E. Kaupp: Z. f. Met. Bd. 16, S. 377. 1924; R. Glocker: Z. f. Phys. Bd. 31, S. 386. 1925.

[3]) E. Seidl und E. Schiebold: Z. f. Met. Bd. 17, S. 221f. 1925.

[4]) G. L. Clark und P. K. Fröhlich: Z. f. Elektrochemie Bd. 31, S. 655. 1925.

[5]) R. Glocker und E. Kaupp: Z. f. Phys. Bd. 24, S. 121. 1924.

Digitized by Google

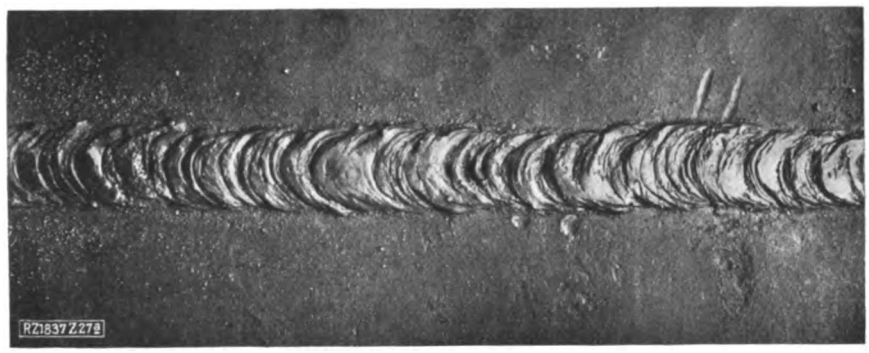
Die von einer Röntgenröhre ausgesandte Strahlung hängt von dem Stoffe der Antikathode ab, von der die Strahlung ausgeht. Eine Einrichtung von hohem Auflösungsvermögen, Abb. 26A, besteht aus einer Röntgenröhre, auf deren Gegenkathode die zu untersuchende Probe befestigt wird, einem tadellosen, um eine Achse drehbaren Kristall und einer Aufnahmekamera mit großem Abstand vom Kristall. Die von der Antikathode ausgehende Strahlung wird hierin, ganz wie das gewöhnliche Licht durch ein Beugungsgitter, in sein Spektrum zerlegt. Die Röntgenspektren aller Stoffe sind außerordentlich einfach und hängen nur von den zur Strahlung angeregten Atomen, nicht aber von der Art ihrer chemischen Bindung ab, welche die optischen Spektren stark beeinflußt.

Das weiterhin zur chemischen Analyse verwendete Absorptionsverfahren (Glocker), Abb. 26B, macht davon Gebrauch, daß ein bestimmtes Element bei Durchstrahlung die harte, d. h. die kurzwellige und energiereiche Strahlung unter Umständen stärker absorbiert als die langwellige. Und zwar ändert sich das Absorptionsvermögen plötzlich, wenn die Strahlung die Eigenstrahlung des betreffenden Stoffes erreicht. Die Atome bilden nämlich schwingungsfähige Systeme, die aber nur angeregt werden, wenn die ihnen in der Zeiteinheit zugeführte Energie die Energie ihrer Eigenschwingungen übertrifft. Infolgedessen entsteht bei Durchleuchtung eines Stoffes mit kontinuierlichem Röntgenlicht hinter einem Kristall auf einer photographischen Platte eine scharfe Grenze in der Schwärzung, deren Lage für den betreffenden Stoff kennzeichnend ist.

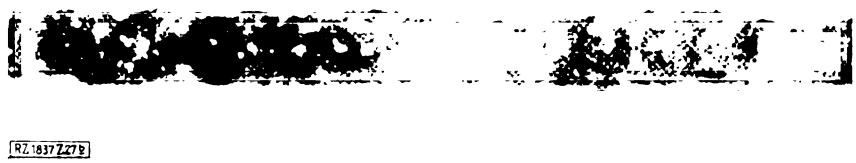
Für die qualitative Analyse haben sich die Röntgenverfahren, wie die Auffindung des Hafniums und der jüngst entdeckten Elemente zeigen, durchaus bewährt. Stoffe mit hohem Atomgewicht, wie die Schwermetalle, lassen sich in kleinsten Mengen nachweisen, und ein Stoffverlust tritt beim Verfahren nicht ein; dagegen ist die Feststellung von Stoffen mit geringem Atomgewicht schwierig. Quantitative Verfahren befinden sich im Ausbau.

Durchleuchtung von Werkstücken.

Die Untersuchung von Werkstücken mittels Röntgenstrahlen verspricht für den Gießereibetrieb, für die Schweißtechnik usw. ein nützliches Prüfverfahren zu werden.



a) Ansicht.



b) Röntgenaufnahme.

Abb. 27. Ansicht und Durchleuchtung eines geschweißten Eisenbleches (V-Schweißung) von 5 mm Dicke. Röntgenbild aufgenommen mit einer Lilienfeldröhre mit Pt-Antikathode bei 60 kV Spannung, 8 mA Stromstärke, 50 cm Abstand und 4 min Belichtungsdauer.

Digitized by Google

Das Verfahren beruht lediglich auf der Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlung; das gewonnene Bild ist ein Schattenriß des Gegenstandes, Abb. 27 und 28, entspricht also dem Darstellungsbild eines Diapositivs. Das Bild wird photographisch festgehalten, Abb. 29; bei genügender Lichtstärke kann es auch auf einem Leuchtschirm aufgefangen werden, dessen Oberfläche mit einem Stoff bestrichen ist, der von den auftreffenden Röntgenstrahlen zum Leuchten gebracht wird.

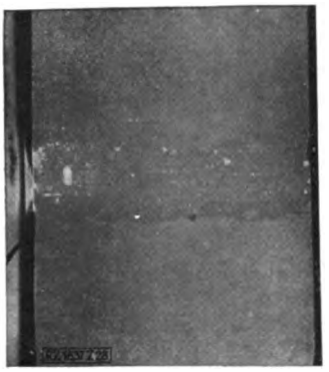


Abb. 28. Durchleuchtung eines geschweißten Eisenbleches von 6 mm Dicke mit glattgehobelter Schweißnaht.
Die hellen Flecken gehören zahlreichen Blasen im Innern der Schweißnaht an.
Aufgenommen mit einer Lilienfeldröhre mit Pt-Antikathode bei 80 kV Spannung, 8 m A Stromstärke, 50 cm Abstand und 2 min Belichtungsdauer.

Für die Durchleuchtung von Stoffen mit geringem Atomgewicht, wie Aluminium, die für Röntgenstrahlen leicht durchlässig sind, hat das Verfahren seine Brauchbarkeit nachgewiesen[1]). Stoffe von hohem Atomgewicht können hingegen in größerer Dicke nur bei höchster Leistungsfähigkeit der Apparatur untersucht werden, und das Bild fällt leicht infolge von Streustrahlung verschleiert aus[2]). Die heutigen Grenzen der Probendicke, bis zu denen z. B. Lufteinschlüsse von 1 mm noch mit Sicherheit nachgewiesen werden können, liegen unter 10 cm Stahl und 8 cm Messing.

Die Röntgenanlage.

Zu einer vollständigen Röntgenanlage gehören eine Hochspannungsanlage, Röntgenröhren und Aufnahmegeräte. Die Hochspannungsanlage, Abb. 30, verwandelt niedriggespannten Wechselstrom[3]) (Drehstrom), der einer Licht- oder Kraftleitung entnommen werden kann, in Betriebsstrom bis zu 250000 V Spannung. Als Röntgenröhren werden entweder Elektronenröhren (Glühkathodenröhren), Abb. 31, oder Ionenröhren benutzt.

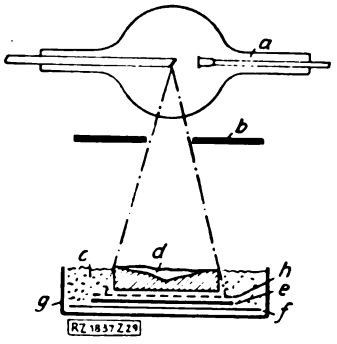


Abb. 29. Schematische Darstellung der Werkstückdurchleuchtung mittels Röntgenstrahlen.
a Röntgenröhre
b Blende
c Füllmasse
d Werkstück
e Verstärkerschirm
f Platte
g Schutzkasten aus Blei
h Streustrahlenblende

Elektronenröhren (Lilienfeld, Coolidge) bestehen meist aus einem luftleer gepumpten Glasgehäuse, in das die Elektroden eingeschmolzen sind. Die Stromträger werden in Form von Elektronen von einem glühenden Draht geliefert, der in neueren Röhren mit der Kathode (Glühkathode) verbunden ist. Durch die hohe Spannung zwischen Kathode und Anode (Antikathode) werden die Elektronen in große Geschwindigkeit versetzt und regen das Material der Antikathode zur Aussendung von Röntgenstrahlen an. Der Strom geht von der Kathode zur Antikathode; dem Betriebsstrom werden also nur die in der gleichen Richtung gehenden Stromstöße entnommen oder der Betriebsstrom muß mit Hilfe besonderer Vorrichtungen gleichgerichtet werden. Die Antikathode wird in der Regel von der Wasserleitung aus (bei Erdschluß) oder durch eine besondere, isoliert aufgestellte Kühlanlage gekühlt. Ionenröhren (Siegbahn-Hadding) bestehen in der Regel aus Metall. Sie werden mittels einer besonderen Pumpanlage — Vorvakuumpumpe, Hochvakuumpumpe und Pumpenleitung mit Vakuumprüfern — auf einen bestimmten Gasgehalt gepumpt. Stromträger sind in diesem Falle Gasionen. Die Stromrichtung wird durch Vorschaltung besonderer Gleichrichter geregelt. Gekühlt werden sowohl die Antikathode mit der Röhrenwandung wie auch meist die Kathode.

---

[1]) Vgl. z. B.: R. J. Anderson: Am. Foundrymens-Ass. 1925, S. 1, Foundry Bd. 53, S. 606. 1925; vgl. Z. f. Met. Bd. 17, S. 404. 1925.

[2]) K. A. Sterzel: Z. f. Techn. Phys. Bd. 5, S. 22f. 1924; T. Neef: Z. f. Techn. Phys. Bd. 6, S. 208f. 1925.

[3]) Wo lediglich Gleichstrom zur Verfügung steht, dient zur Umformung in Wechselstrom ein Umformer.

Digitized by Google

Elektronenröhren finden besonders für hohe Spannungen über 70000 V (Werkstoffdurchleuchtung, Laue-Aufnahmen, Untersuchung von Kristallanordnungen) Verwendung. Sie zeichnen sich durch hohe Gleichmäßigkeit in den Betriebsbedingungen aus. Ionenröhren haben den Vorteil einer Anpassungsfähigkeit an verschiedene Zwecke und einer reinen Strahlung; für die chemische Analyse nach dem Emissionsverfahren kommen also nur solche Röhren in Frage.

Die Aufnahmeeinrichtung richtet sich ganz nach dem Zweck. Zur Werkstoffdurchleuchtung, Abb. 31, gehören Bettungskästen für den Gegenstand und die Plattenkassette, an deren Stelle auch ein Leuchtschirm benutzt werden kann. Für Untersuchungen des Kristallgefüges sind Blenden, Objektivträger (gegebenenfalls mit Drehvorrichtung) und Plattenkästen

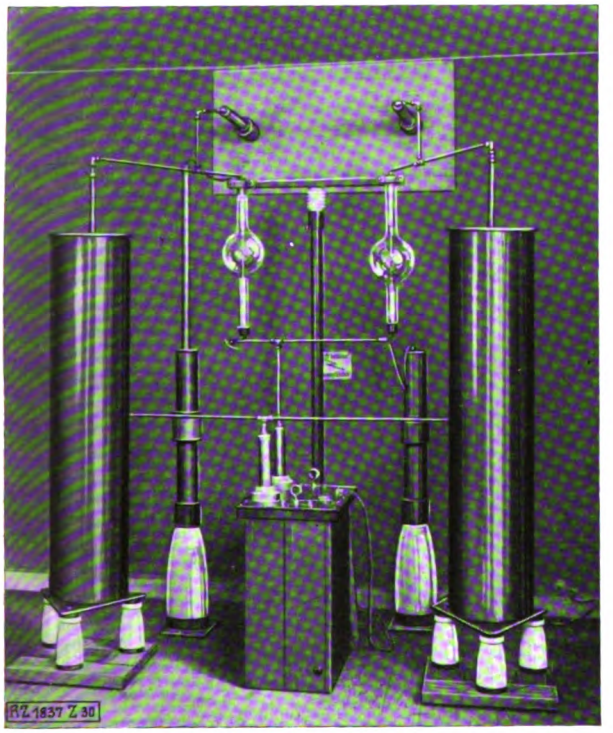


Abb. 30. Hochspannungsanlage für eine Röntgeneinrichtung.

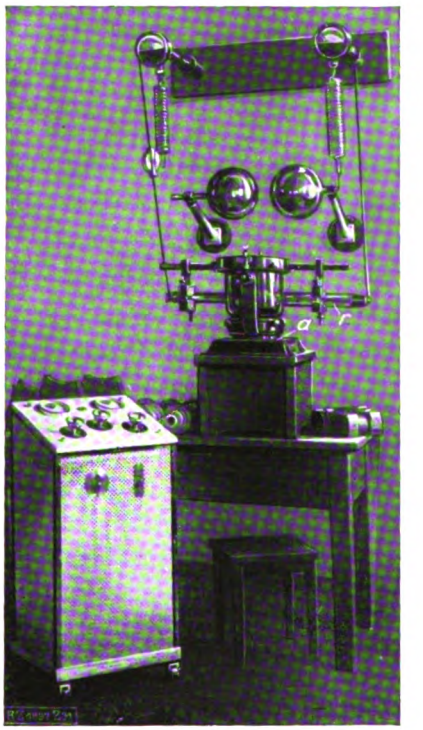


Abb. 31. Röntgenröhre mit Strahlungsschutz (*r*), Aufnahmeeinrichtung für Werkstoffdurchleuchtung (*a*) und Schalttisch einer Hochleistungsanlage von R. Seifert in Hamburg.

oder Filmkameras, die gegen Streustrahlung durch Blei oder Bleigummi abgedichtet sind, erforderlich. Beim Siegbahn-Spektrographen, der für die chemische Analyse Verwendung finden kann, ist eine Elektronenröhre aus Metall an die Aufnahmekamera angebaut, Abb. 26A.

Zu einer Röntgenanlage gehören noch ein Schalttisch, Strom- und Spannungsmesser, die Träger für Röntgenröhren und Objekte (Stativ, Tisch) und Schutzvorrichtungen in Form von Bleiwänden u. a. m.

Die Wahl und Aufstellung einer Röntgenanlage wird sich nach ihrer Bestimmung richten. Bei Anlagen, die vielseitiger, wissenschaftlicher Forschungsarbeit dienen sollen, wird man die Anlage möglichst weit unterteilen, also den Transformator, die Röhre mit der Aufnahmeeinrichtung und den Schalttisch, wenn angängig, in getrennten Räumen aufstellen. Damit ist eine hohe Betriebssicherheit gewährleistet. Für technische Zwecke sind Handlichkeit und Betriebssicherheit die wichtigsten Forderungen. Diesen Ansprüchen genügen Anlagen, bei denen

Digitized by Google

alle Teile mit Ausnahme der Röhre in einen fahrbaren Schalttisch eingebaut sind[1]). Die Röhre kann dann entweder auf einem Stativ befestigt werden, oder mit Hilfe einer Kabelleitung leicht beweglich (z. B. für Zwecke der Werkstoffuntersuchung) gehalten sein, oder schließlich ebenfalls zusammen mit den Aufnahmekästen fest mit dem Schalttisch verbunden sein. Solche Einrichtungen lassen sich heute jedoch noch nicht für höchste Leistungen bauen.

Schlußwort.

Die Ausführungen dürften den Wert von Röntgenuntersuchungen für eine Reihe praktisch wichtiger Fragen gezeigt haben. Es wäre jedoch noch etwas verfrüht, eine allgemeine Aufnahme der Verfahren in die Betriebsuntersuchung zu empfehlen. Vielmehr erscheint es erforderlich, zunächst einmal an einigen wenigen Stellen die Verfahren soweit auszubauen und die Apparatur soweit zu vereinfachen, daß auch kleinere Industrielaboratorien mit Nutzen davon Gebrauch machen können.

Graphische Bestimmung der Gitterorientierung von Kristallen mit Hilfe des Laue-Verfahrens. Gesetzmäßiges Wachstum von Aluminiumkristallen bei der Rekristallisation.

Von **E. Schiebold** und **G. Sachs**[2]).

1. Die röntgenographische Bestimmung der Gitterorientierung von Kristallen kann sowohl mit Hilfe des üblichen Drehkristallverfahrens und des Laue-Verfahrens als auch an Hand besonderer Abänderungen des Drehkristallverfahrens geschehen.

Das Drehkristallverfahren läßt sich nach H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid[3]) sowie E. Schiebold[4]) zur Orientierungsbestimmung verwenden, sobald optische oder kristallographische Merkmale die Einstellung einer Gitterrichtung in die Drehachse ermöglichen. Aus dem Schichtliniendiagramm kann grundsätzlich sowohl die Gitterstruktur wie auch die Gitterorientierung bestimmt werden.

Beim Fehlen kristallographischer oder optischer Merkmale benutzt man mit Vorteil eines der neuen Drehkristallverfahren in Verbindung mit einer der Orientierungsbestimmung besonders angepaßten Apparatur von K. Weissenberg[5]), P. W. Davey[6]), A. Müller[7]) und E. Schiebold[8]).

Das ursprüngliche Laue-Verfahren ist von R. Groß[9]) zur Bestimmung der Kristallorientierung in der Weise ausgebildet worden, daß an Hand von orientierenden Aufnahmen der Kristall mit Hilfe eines Universaldrehtisches in eine Lage zum Primärstrahl gebracht wird, die ein möglichst symmetrisches Bild ergibt.

Die letztgenannten Verfahren führen auch bei unbekanntem Kristallsystem zum Ziel. Sie haben jedoch den Nachteil, daß entweder eine komplizierte Apparatur oder für jede Orientierungsbestimmung eine Serie von Aufnahmen notwendig sind.

---

[1]) P. W. Davey: Gen. Electric Rev. Bd. 25, S. 565. 1922. Eine ähnliche Apparatur wird auf Anregung des Verfassers von der Fa. R. Seifert in Hamburg hergestellt.

[2]) Original: Z. f. Kristallogr. Bd. 63, S. 34/47. 1927.

[3]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid: Zeitschr. f. Phys. Bd. 12, S. 58—110. 1922.

[4]) E. Schiebold: Zeitschr. f. Phys. Bd. 28, S. 355—370. 1924.

[5]) K. Weissenberg: Zeitschr. f. Phys. Bd. 23, S. 229. 1924.

[6]) W. P. Davey: Phys. Rev. (2) Bd. 23, S. 764. 1924.

[7]) A. Müller: Proc. Roy. Soc. Bd. 105A, S. 500—506. 1924.

[8]) E. Schiebold: Preisschrift der Fürstl. Jablonowskischen Ges. Leipzig 1925. (Im Druck.)

[9]) R. Groß: Zentralbl. Mineralogie 1920, S. 52—64.

Digitized by Google

Das Laue-Verfahren hat infolge der großen Durchdringungsfähigkeit der verwendeten Strahlung den Vorteil, daß die mittlere Orientierung der Gitterbereiche in der ganzen Probe bestimmt wird und etwaige störende Oberflächenschichten nicht ins Gewicht fallen.

2. Ist das Kristallsystem und die Kristallstruktur, wie bei den meisten technisch verwendeten Metallen bekannt, so läßt sich ihre Orientierung in einer Probe (Draht, Blech usw.) an Hand einer einzigen Laue-Aufnahme — wenigstens beim kubischen System — bestimmen.

Die Orientierungsbestimmung erfolgt in der Weise, daß aus der im allgemeinen unsymmetrischen Laue-Aufnahme eine stereographische Projektion der Netzebenenpole abgeleitet und mit Hilfe eines Wulffschen Netzes so gedreht wird, daß einer der wichtigen Zonenkreise der Aufnahme auf den Grundkreis fällt. Es wird also sozusagen das erste unsymmetrische Laue-Bild mit Hilfe der stereographischen Projektion in ein symmetrisches Bild umgewandelt, während R. Groß die Symmetrie des Bildes durch systematische Abänderung der Durchleuchtungsrichtung erhöht. Mit Hilfe von entsprechend vorbereiteten stereographischen Polfiguren für die wichtigsten kristallographischen Richtungen des betreffenden Kristallsystems kann dann das gedrehte Projektionsbild leicht einer bestimmten Zonenachse zugeordnet werden.

Im folgenden ist das Verfahren zur Orientierungsbestimmung von Aluminiumkristallen mit kubisch-flächenzentriertem Raumgitter ausgearbeitet worden. Es läßt sich grundsätzlich unter entsprechenden Abänderungen unter Heranziehung weiterer Aufnahmen auch auf niedriger symmetrische Kristalle anwenden.

Die Genauigkeit des Verfahrens hängt hauptsächlich von der Einstellung der Bezugsrichtungen des Präparates gegenüber Röntgenstrahl und photographischer Platte und von der durch die Dicke des Präparates bedingten Unsicherheit in der Bestimmung des Plattenabstandes ab. Ferner kommt noch die Unsicherheit bei der Ablesung und Eintragung der Interferenzpunkte und bei der Drehung der Zonenkreise in der Projektion hinzu. Bei sorgfältiger Versuchsausführung liegt der Gesamtfehler einer Orientierungsbestimmung schätzungsweise unter 2°.

Durch das Verfahren wird die Lage des Kristallgitters gegenüber einem rechtwinkligen Koordinatensystem aus Primärstrahl und 2 Bezugsrichtungen in der photographischen Platte durch Angabe von 3 Winkelgrößen bestimmt. Durch Festlegung der Bezugsrichtungen des Präparates gegenüber diesem Koordinatensystem ist somit auch die Gitterorientierung gegenüber den Bezugsrichtungen im Präparat gegeben. Zweckmäßig wählt man diese Bezugsrichtungen des Präparates parallel zu den Koordinatenachsen der Apparatur.

3. Nach diesem Verfahren wurde die Orientierung einer Reihe von Aluminiumkristallstäbchen in folgender Weise bestimmt. Abb. 1 und 2 zeigen die Laue-Aufnahmen[1]) von zwei Aluminiumkristallen in Drahtform (3—5 mm Durchmesser). Die Durchleuchtung erfolgte senkrecht zur Stabachse, deren Richtung der Senkrechten ($\varphi = 90°$ und 270°) in den Aufnahmen Abb. 1 und 2 entspricht.

Ein Interferenzpunkt der Aufnahmen ist festgelegt durch den $\sphericalangle \varphi$ seines Radiusvektors zur Horizontalen und durch die Größe des Radiusvektors $\varrho = R \operatorname{tg} 2\alpha$, worin R der Abstand der Platte vom Kristall und α der Neigungswinkel der Kristallfläche, welcher der Interferenzpunkt zugehört, zum Primärstrahl (Glanzwinkel) ist. Die Vermessung erfolgt mit Hilfe des in Abb. 3 gezeichneten Netzes, in dem als Radienvektoren unmittelbar die Winkel α abgegriffen werden können[2]). Die Winkel φ werden im Sinne des Uhrzeigers abgelesen; Abb. 1 und 2 sind jedoch

[1]) Die Aufnahmen wurden mit einer Lilienfeld-Röhre mit Platin-Antikathode (Apparatur Radio-Silex) bei 80 kV eff. und 8 mA Belastung hergestellt. Belichtungszeit 15—30 Min. Plattenabstand 70 mm.

[2]) F. Rinne und E. Schiebold: Sitzungsber. d. sächs. Akad. Wiss. Math.-Phys. Kl. Bd. 68, S. 11—45. 1915.

Digitized by Google

der Deutlichkeit halber vom Diapositiv abgezogen, die Winkel φ daher im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers gerechnet.

Tabelle 1. Vermessung der Interferenzpunkte des Kristalls Nr. 82.

Nr. des Interferenzpunktes	Polarkoordinaten des Interferenzpunktes		Geschätzte Intensität
	Azimut	Glanzwinkel	
1	332°	2,5°	2
2	349	4,9	2
3	17	7,7	1
4	34	8,6	3
5	42	8,7	1
6	61	8,4	1
7	80,5	7,1	2
8	105	4,1	1
9	137,5	9,0	3
10	152	10,2	2
11	164	10,7	3
12	179,5	10,9	2
13	197	10,1	3
14	214	8,5	1
15	240	4,6	2
16	119	13,2	2
17	96	16,4	2
18	76,5	17,1	2
19	61	16,3	3
20	266	10,7	1
21	284	13,8	3
22	301,5	15,5	3
23	317	16,0	3
24	328,5	15,4	3
25	343	14,0	3

Tabelle 2. Vermessung der Interferenzpunkte des Kristalls Nr. 39.

Nr. des Interferenzpunktes	Polarkoordinaten des Interferenzpunktes		Geschätzte Intensität
	Azimut	Glanzwinkel	
1	8°	6,2°	1
2	357	9,0	2
3	353	10,4	3
4	338	13,8	1
5	321	16,7	2
6	315	17,4	2
7	309,5	18,0	3
8	301	18,3	2
9	292,5	18,4	3
10	287	18.3	2
11	280,5	17,8	2
12	276,5	17,6	3
13	264	15,8	1
14	260,5	15,1	3
15	249,5	13,0	3
16	244,5	11,8	2
17	234	9,2	1
18	226	6,5	3
19	138	8,2	1
20	109	14,5	2
21	73	17,2	1
22	36	13,1	2

Für die Orientierungsbestimmung werden zweckmäßig nur die Interferenzpunkte einiger in den Aufnahmen am dichtesten belegten Zonenkreise verwendet. So sind von Abb. 1 (Kristall Nr. 82) nur die Koordinaten φ und α von 25 Interferenzpunkten und von Abb. 2 (Kristall Nr. 39) nur die Koordinaten von 22 Interferenzpunkten vermessen und in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. In der letzten Spalte der Tabellen 1 und 2 sind die nach 3 Stufen geschätzten Intensitäten der Interferenzpunkte eingetragen, wobei 1 die höchste Intensität angibt.

Die vermessenen Interferenzpunkte werden dann für jeden Kristall entsprechend Abb. 4 und 5 in stereographischer Projektion auf Pauspapier eingetragen. Der Mittelpunkt gibt den Durchstich des Primärstrahls durch die Polkugel, der obere ($\varphi = 270°$) und untere ($\varphi = 90°$) Punkt auf dem Grundkreis den Durchstich der Stabachse an. Für jeden Interferenzpunkt wird, wie für den Punkt 1 in Abb. 4 angedeutet, mit Hilfe des Wulffschen Netzes erst der $\sphericalangle \varphi$ auf dem Grundkreis und dann der $\sphericalangle \alpha$ auf einem Durchmesser abgetragen[1]). Da den Zonenkreisen

[1]) Die Punkte starker Intensität sind in Abb. 4—7 durch das Zeichen ⊙, die Punkte mittlerer Intensität durch das Zeichen ○ und die Punkte schwacher Intensität durch das Zeichen • angegeben.

Digitized by Google

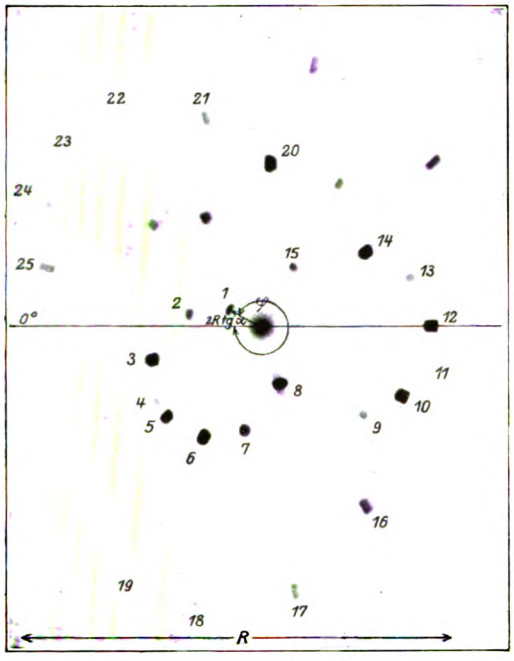


Abb. 1. Kristall Nr. 82.

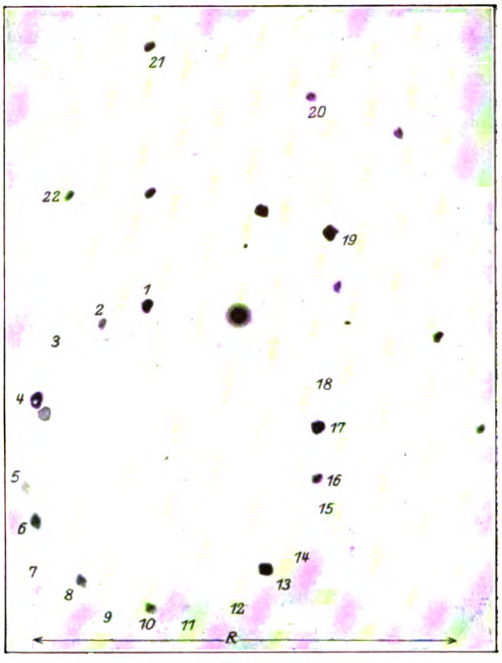


Abb. 2. Kristall Nr. 39.

Laue-Aufnahmen von Aluminium-Kristallstäben. R = Kameraabstand.
(Die Aufnahmen sind vom Diapositiv abgezogen, die Winkel φ daher im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers gerechnet.)

in den Laue-Aufnahmen bekanntlich Großkreise auf der Polkugel entsprechen, lassen sich durch Drehung der Interferenzbilder auf dem stereographischen Netz die zu jeder Zone gehörigen Punkte, wie in Abb. 4 und 5 durchgeführt, durch je einen Großkreis miteinander verbinden.

Die Polkugel ist dann um eine Achse in der Zeichenebene entsprechend Abb. 6 und 7 so zu drehen, daß von den vermessenen Zonen eine, die in Abb. 4 und 5 ausgezogen, in Abb. 6 und 7 gestrichelt ist, auf den Grundkreis fällt. Die einzelnen Interferenzpunkte auf dem Grundkreise können nunmehr mit Hilfe der Polfiguren Abb. 8—12 identifiziert werden. Diese geben die Lage der wichtigsten Flächenpole im kubisch-flächenzentrierten Gitter in stereographischer Projektion an, wenn eine wichtige kristallographische Richtung senkrecht auf der Zeichenebene steht. In den Abb. 8 bis 12 sind die Polfiguren für die Zonenachsen [110], [001], [112], [130] und

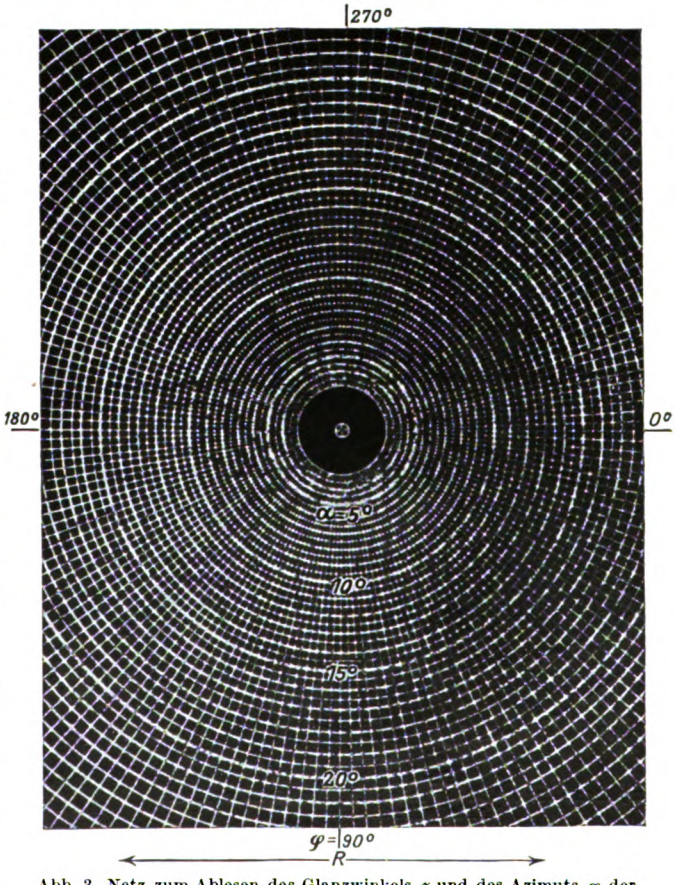


Abb. 3. Netz zum Ablesen des Glanzwinkels α und des Azimuts φ der Interferenzpunkte im Laue-Bild. (R = Plattenabstand.)

Digitized by Google

[111[1])] dargestellt. Dabei sind zur besseren Übersicht die Intensitäten der Interferenzpunkte nach dem Quotienten $\frac{1}{h^2 + k^2 + l^2}$ (Lorenz-Faktor) abgestuft und durch entsprechend große Kreise

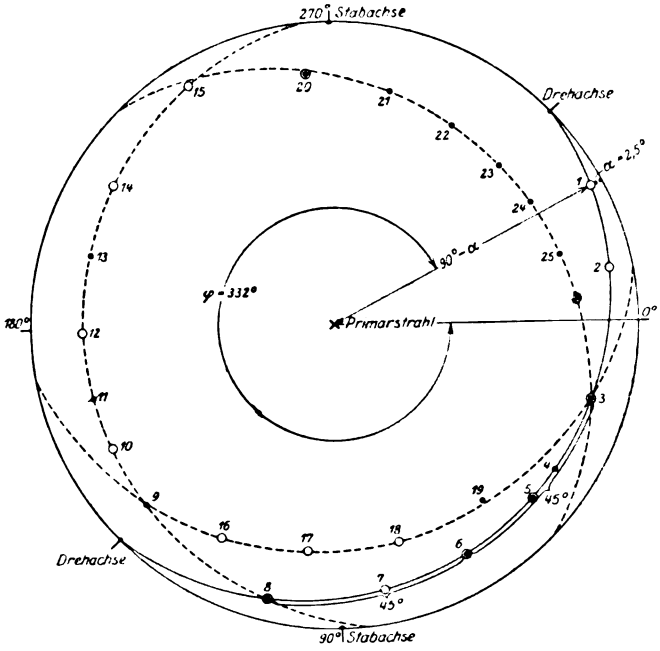


Abb. 4.
Stereographische Projektion der reflektierenden Netzebenen des Kristalls Nr. 82.

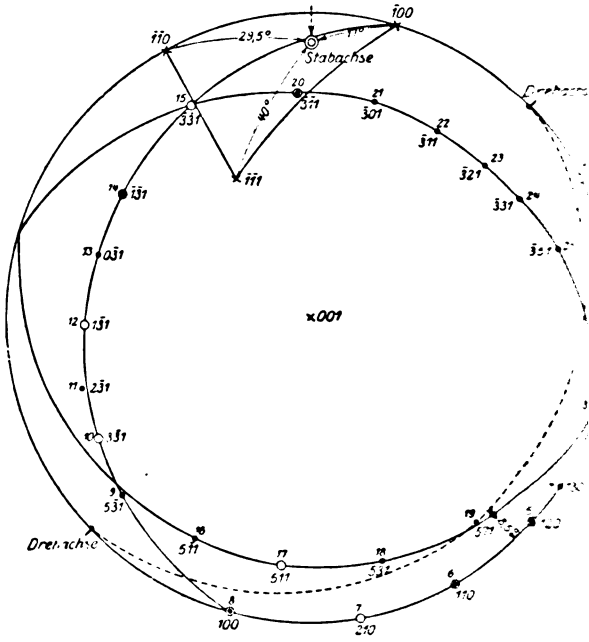


Abb. 6.
Stereographische Projektion der reflektierenden Netzebenen des Kristalls Nr. 82 um 8,5° um eine Achse in der Zeichenebene gedreht. Die Zone [001] fällt mit dem Grundkreis zusammen.

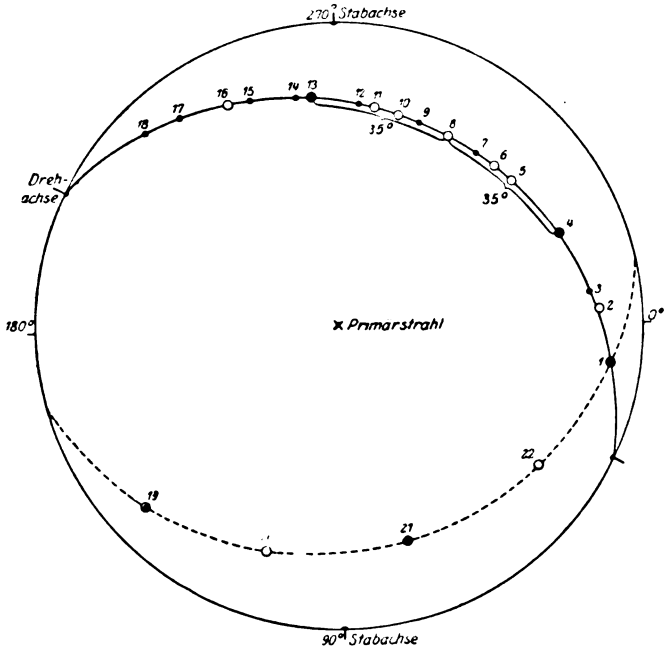


Abb. 5.
Stereographische Projektion der reflektierenden Netzebenen des Kristalls Nr. 39.

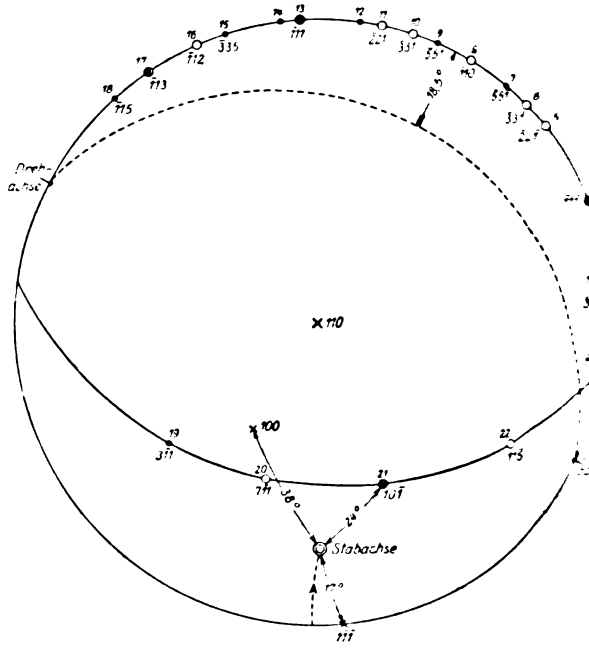


Abb. 7.
Stereographische Projektion der reflektierenden Netzebenen des Kristalls Nr. 39 um 18,5° um eine Achse in der Zeichenebene gedreht. Die Zone [110] fällt mit dem Grundkreis zusammen.

[1]) Die Reihenfolge der Zonen ist nach der Besetzungsdichte der betreffenden Gittergeraden im kubisch-flächenzentrierten Raumgitter gewählt. Daneben treten natürlich noch höher indizierte

Digitized by Google

angedeutet[1]). Durch konzentrisches Drehen der Pausen Abb. 6 und 7 auf den Polfiguren lassen sich die Interferenzbilder eindeutig mit den Zonenschablonen zur Deckung bringen und die einzelnen Interferenzpunkte Kristallflächen zuordnen. Das Interferenzbild Abb. 6 deckt sich mit der Polfigur Abb. 9 für die Zonenachse [001], das Interferenzbild Abb. 7 mit der Polfigur Abb. 8 für die Zonenachse [110].

Die Orientierungsbestimmung wird sehr erleichtert, wenn es gelingt, eine Zone als eine besonders wichtige zu erkennen. Hierbei geht man zweckmäßig so vor, daß man zunächst einige Winkel zwischen intensiven Interferenzpunkten abgreift. Man findet auf diese Weise in Abb. 6 zwischen den Punkten 3 und 6 und zwischen den Punkten 6 und 8 den Winkel 45°. Damit ist diese Zone 1 ÷ 8 sofort als [001]-Zone

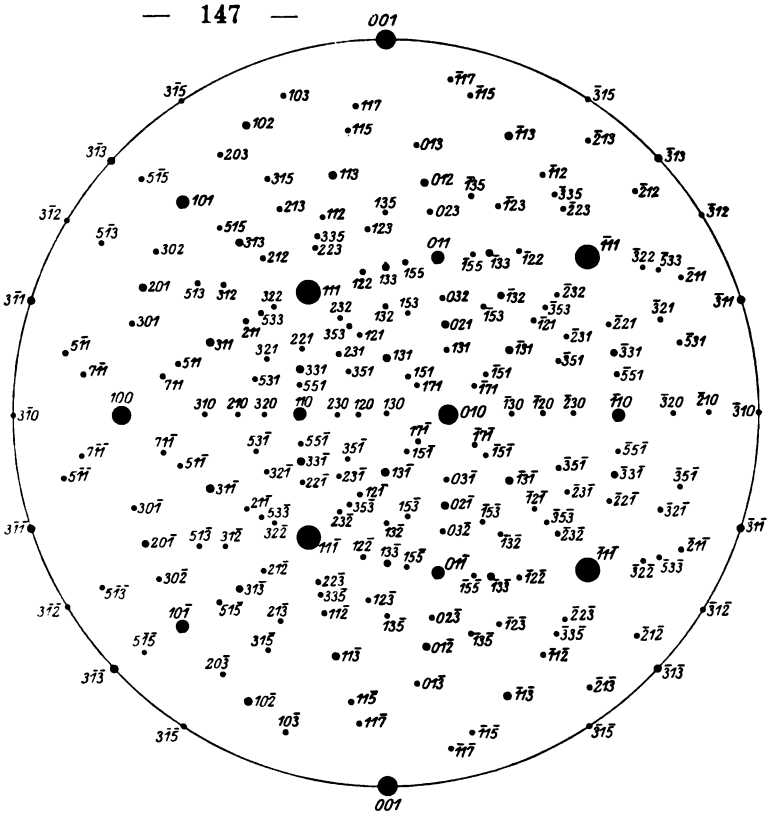


Abb. 8. Polfigur des regulär-flächenzentrierten Gitters für die Zonenachse [110] in stereographischer Projektion.

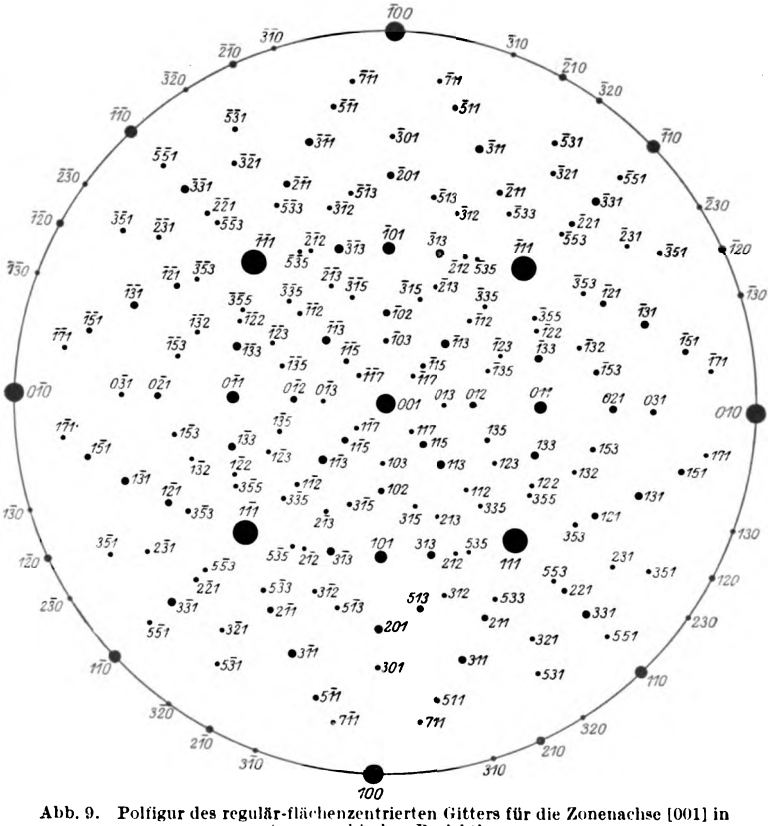


Abb. 9. Polfigur des regulär-flächenzentrierten Gitters für die Zonenachse [001] in stereographischer Projektion.

Zonen auf. Um die Auswertung nicht unnötig verwickelt zu gestalten, haben wir versucht, mit einer beschränkten Zahl von Netzen auszukommen. Stößt man bei der Auswertung auf Schwierigkeiten, so bringt man eine andere Zone auf den Grundkreis.

[1]) In den Laue-Aufnahmen werden diese theoretischen Intensitäten dadurch abgeändert, daß sie außer von der Gitterstruktur noch von der Intensität der reflektierten Wellenlänge im kontinuierlichen Primärspektrum abhängen. Hierdurch erklärt sich auch das häufige Fehlen wichtiger Punkte.

Digitized by Google

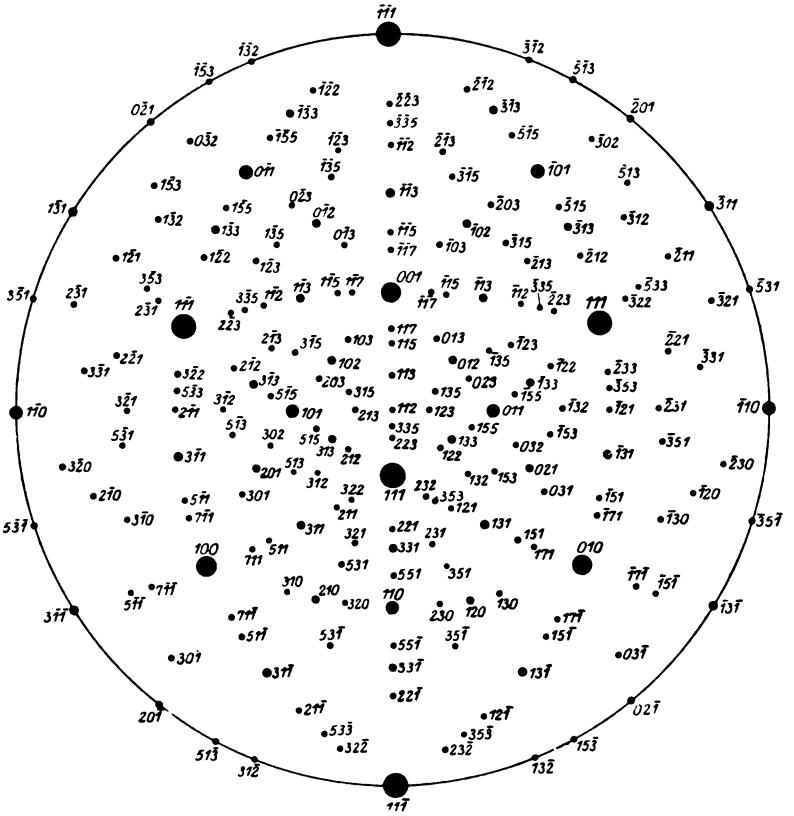


Abb. 10. Polfigur des regulär-flächenzentrierten Gitters für die Zonenachse [112] in stereographischer Projektion.

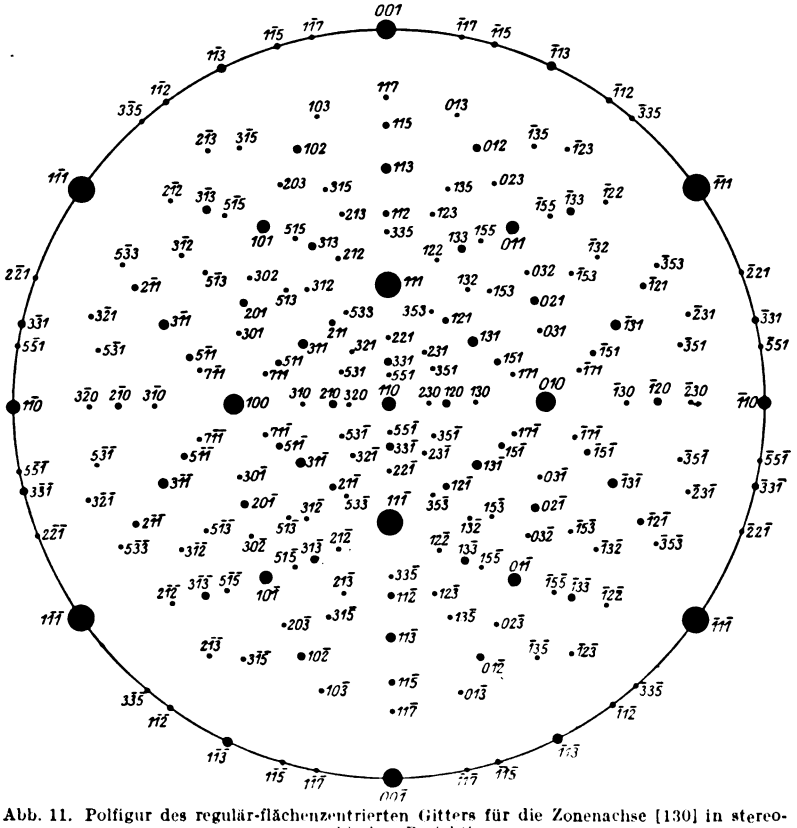


Abb. 11. Polfigur des regulär-flächenzentrierten Gitters für die Zonenachse [130] in stereographischer Projektion.

gekennzeichnet, da zwischen {100} und {110} mehrfach 45° als Winkel auftritt. Ebenso finden wir in Abb. 7 zwischen den Punkten 4 und 8 sowie zwischen den Punkten 8 und 13 die Winkel 35°, womit die Zone $1 \div 18$ als [110]-Zone festgelegt ist, da z. B. der Winkel zwischen (111) und (110) sowie zwischen (110) und (111) 35° 16′ beträgt.

In Abb. 6 und 7 sind die Interferenzpunkte den Kristallflächen zugeordnet. Die Abweichung von den Interferenzpunkten der Schablonen beträgt selten mehr als 2°.

Die Festlegung der Orientierung erfolgt nun vollständig in der Weise, daß die Flächen zweier Flächenscharen, etwa von {100} und {110} aufgesucht werden, die den Ausstichpunkten der Stabachse und des Röntgenstrahles am nächsten liegen, und die Winkel zwischen der Stabachse bzw. dem Röntgenstrahl und den nächstgelegenen Flächen {100} und {110} auf Großkreisen abgegriffen werden.

4. In der vorliegenden Untersuchung kam es uns nur darauf an, die Lage des Aluminiumgitters zur Stabachse zu bestimmen, da eine gesetzmäßige Lage des Gitters zur Stabachse vermutet wurde. In den

Digitized by Google

Abb. 6 und 7 sind daher nur die der Stabachse nächstgelegenen Flächenpole der Flächenscharen {100}, {110} und {111} eingezeichnet und die Winkel zwischen der Stabachse und diesen Flächenpolen eingetragen.

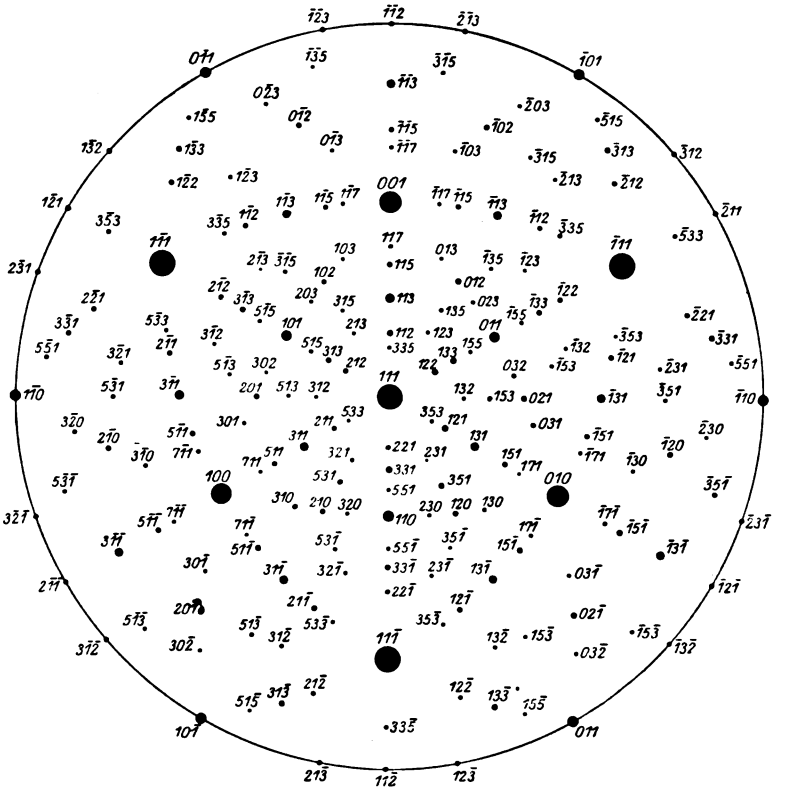


Abb. 12. Polfigur des regulär-flächenzentrierten Gitters für die Zonenachse [111] in stereographischer Projektion.

In gleicher Weise wurde die Orientierung von 10 weiteren Aluminiumkristallen bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 und in Abb. 13 zusammengestellt. In Abb. 14 ist ein Grunddreieck 100, 110, 111 festgehalten und die Stabachsen unter den ermittelten Winkeln in das Grunddreieck eingetragen.

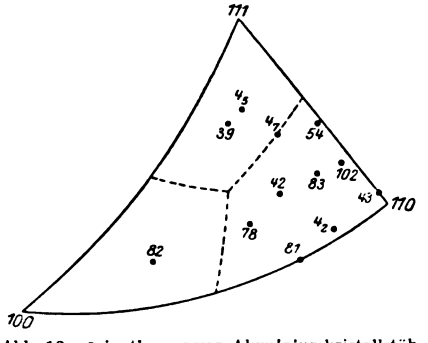


Abb. 13. Orientierung von Aluminiumkristallstäbchen, die durch Rekristallisation gewonnen sind.

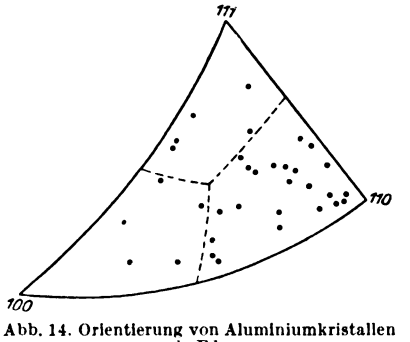


Abb. 14. Orientierung von Aluminiumkristallen nach E l a m.

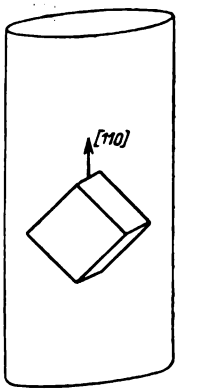


Abb. 15. Ideale Lage des Gitters von Aluminium in einem durch Rekristallisation erzeugten Kristalldraht.

Digitized by Google

Tabelle 3 und Abb. 13 zeigen, daß die Stabachsen dieser nach dem Rekristallisationsverfahren gewonnenen Aluminiumkristalle[1]) die [110]-Richtung als Wachstumsrichtung bevorzugen[2]). Das Mittel der Winkel zwischen [110] und den Stabachsen beträgt nach Tabelle 3: 15°, zwischen [100] und der Stabachse 27° und zwischen [111] und der Stabachse 38°. Der [110]-Richtung am nächsten liegen nach Abb. 13 von den 12 untersuchten Kristallen 9, also 75%. Die danach als ideal angesehene Lage des Kristallgitters in rekristallisierten Aluminiumkristallstäbchen veranschaulicht Abb. 15.

Tabelle 3. Orientierung einiger durch Rekristallisation gewonnener Aluminiumkristallstäbchen.

Kristall Nr.	Winkel der Stabachse zu: 110 °	111 °	100 °
4_2	7	35	38
4_5	24	16	42
4_7	17	20	41
39	24	17	38
42	14	29	36
43	2	33	45
54	14	22	46
78	17	32	30
81	12	37	33
82	29,5	40	17
83	10	28	41
102	8	28	44
Mittel	15	27	38

Herrn Karnop danken wir für die Hilfe bei der Auswertung der Aufnahmen. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften sei für die Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt.

Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle I.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs[3]).

Im Einklang mit den allgemeinen Beobachtungen an kaltverformten Stoffen ist auch bei gewalzten Metallen des regulärflächenzentrierten Kristallsystems eine durch die Symmetriebedingungen des Verformungszustandes bestimmte Textur festgestellt worden. Und zwar wird angenommen, daß sich niedrig indizierte kristallographische Achsen mehr oder weniger vollständig parallel den Hauptverformungsrichtungen einstellen. Jedoch geben die einzelnen Beobachter verschiedene kristallographische Lagen für die Walztextur an. Ähnlich widersprechend sind die Angaben verschiedener Forscher über die bei der Rekristallisation auftretenden Veränderungen der Walztextur.

Es ist aber unwahrscheinlich, daß Stoffe mit gleichem Gitter unter gleichen Bedingungen verschiedenes Verhalten zeigen. Wir haben daher durch Röntgenuntersuchungen an Aluminium und Kupfer unter Heranziehung der in der Literatur gegebenen Aufnahmen versucht, die vorhandenen Widersprüche zu klären.

---

[1]) Die Kristalldrähte sind dem Institut teilweise in dankenswerter Weise von Herrn Oberingenieur J. Czochralski zur Verfügung gestellt worden, teilweise nach dem Rekristallisationsverfahren von H. C. H. Carpenter und C. F. Elam (Proc. Roy. Soc. Bd. 100 A, S. 329—353. 1921); vgl. J. Iron Steel Inst. Bd. 57, S. 175—211, 1923; Zeitschr. f. Met. Bd. 14, S. 434—435. 1922; Bd. 17, S. 238—239, 1925) hergestellt worden.

[2]) Während der Fertigstellung der Arbeit erschien eine Untersuchung von C. F. Elam (Phil. Mag. [6] Bd. 50, S. 517—520. 1925), in der die Orientierung von 33 Aluminiumkristallstäbchen bestimmt worden ist. Das Ergebnis zeigt Abb. 14. Auch hier findet sich [110] als bevorzugte Wachstumsrichtung, wenn auch nach Ansicht von Elam wenig ausgesprochen. Das Mittel der Winkel der Stabachse mit [110] ermittelt sich aus Abb. 14 zu 16°, mit [100] zu 38°. Unsere Werte sind laut Tabelle 3: 15° und 38°, so daß also das Ergebnis beider Untersuchungen sehr nahe übereinstimmt. Auch eine Bemerkung von J. Czochralski (Naturwiss. Bd. 13, S. 457. 1925) deutet auf Beobachtung des bevorzugten Wachstums von Aluminiumkristallen bei der Rekristallisation hin.

[3]) Original: Z. Phys. Bd. 41, S. 873—888. 1927.

Digitized by Google

Versuchsausführung.

a) Ausgangsmaterial: Um eindeutige Ergebnisse zu erhalten, muß das Ausgangsmaterial bestimmten Anforderungen genügen. Erstens darf es keinerlei Bevorzugung irgendwelcher Richtungen zeigen [wie das z. B. bei gegossenem oder kaltverformtem oder auch bei Elektrolyt-

Fläche	Glanzwinkel		Radius des Debyekreises	
			Al	Cu
			Plattenabstand [1])	
	Al : a = 4,06 Å	Cu : a = 3,66 Å	r = 56 mm	r = 32 mm
	K_α = 0,71 Å			
111	8° 45′	9° 40′	17,6	11,2
200	10 05	11 10	20,6	13,1
220	14 20	15 55	30,6	19,8
113	16 55	18 50	37,5	24,7
222	17 40	19 40	39,7	26,2
420	—	25 40	—	40,0
422	—	28 25	—	48,9
	K_β = 0,63 Å			
111	7° 40′	8° 30′	15,4	9,8
200	8 55	9 50	18,0	11,4
220	12 35	13 55	26,3	16,9
113	14 50	16 25	31,9	20,6
222	15 30	17 10	33,7	21,8
420	—	22 30	—	32,0
422	—	24 40	—	37,3

material[2]) meist der Fall ist]. Wenn wir nämlich zunächst den „Einkristall" betrachten[3]), so strebt dieser bei der Verformung zwar stets der gleichen Endlage zu. Jedoch ist die Orientierung bei endlicher Verformung außer von dem Formänderungsbetrage noch von der Anfangsorientierung des Kristalls abhängig. Auch beim Kristallhaufwerk wird also der untersuchte Endzustand bis zu einem gewissen Grade vom Ausgangszustand abhängig sein. Vom physikalischen Standpunkt aus wird man einen Anfangszustand vorziehen, in dem keinerlei Richtungsbevorzugung der Kristallkörnchen vorhanden ist. Denn dieser Zustand ist, wenn man nicht zu kleine Bereiche betrachtet, als isotrop anzusehen, ist einfach definiert und, wie noch gezeigt wird, ohne große Schwierigkeiten reproduzierbar. Damit das Material als quasiisotrop angesprochen werden kann, darf auch die Korngröße nicht über einen bestimmten Betrag hinausgehen.

Wie bei jeder Untersuchung wird es erwünscht sein, mit einem Material von möglichst großer chemischer Reinheit oder wenigstens bekannter Zusammensetzung zu arbeiten.

b) Apparatur: Die Röntgenbilder wurden mit einer Lilienfeld-Röhre mit Molybdänantikathode aufgenommen[4]) (Wellenlänge der K_α-Linie des Molybdäns 0,71 Å, der K_β-Linie 0,63 Å). Die günstigste Präparatdicke ist dabei nach früheren Erfahrungen für Aluminium zwischen 1 und 2 mm und für Kupfer $\sim$0,05 mm. Die Reflexe niederer Ordnung wurden auf einer Platte senkrecht zum unabgelenkten Strahl aufgenommen, so daß die für jede Netzebenenschar charak-

[1]) Die Angaben beziehen sich auf die Reproduktionen.

[2]) R. Glocker und E. Kaupp: Z. Phys. Bd. 24, S. 121—139. 1924.

[3]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid: Z. Phys. Bd. 12, S. 58—116. 1923; G. J. Taylor und F. Elam: Proc. Roy. Soc. Bd. 108, S. 28—51. 1925; u. a.

[4]) 70 kV Spannung, 7 mA Stromstärke, 30—120 min Belichtungsdauer.

Digitized by Google

teristischen Reflexe auf konzentrischen Kreisen um den Primärfleck liegen. Auf den Platten treten die in der Tafel zusammengestellten Interferenzen auf.

Davon wurden für die Untersuchung der Walztextur die 111-, 200- und 220-Reflexe der K_α-Linie vollständig ausgewertet. Für Kupfer wurde der Plattenabstand[1]) etwas kleiner gewählt, da bei geglühtem Material die 113-Reflexe eine besonders auffallende und charakteristische Anordnung zeigen. Eine genaue Auswertung der Intensitäten ist sehr umständlich und infolge der verschiedenen Dicke des Präparates in den verschiedenen Durchleuchtungsrichtungen von unsicherem Wert. Eine Korrektur auf Absorption wäre an sich möglich. Wir haben darauf jedoch verzichtet, weil, wie Abb. 15, 16 und 17 zeigen, die Messungen verschiedener Platten, für die die Reflexionskreise in abweichenden Richtungen (d. h. mit verschiedener Absorption) durch dieselbe Gegend der Lagenkugel gehen, gut übereinstimmende Werte geben. Diese Korrektur würde also die Bereiche nur innerhalb der ohnehin durch die Intensitätsmessung gegebenen Fehlergrenzen verschieben. Eine größere Genauigkeit anzustreben, erscheint aber auch deshalb zwecklos, weil dann das Resultat zwar für das gerade vorliegende Präparat gültig wäre, nicht aber allgemeine Bedeutung besitzt.

Infolgedessen wurden lediglich mit dem Auge zwei Intensitätsunterschiede, entsprechend zwei Stufen der Häufigkeit demgemäß orientierter Kristallgitterbereiche, unterschieden. Die gute Übereinstimmung der aus verschiedenen Platten erhaltenen Bereiche zeigt die Berechtigung dieses Verfahrens.

Die Ergebnisse sind in der in der Kristallographie üblichen Weise dargestellt, daß man sich die Probe im Mittelpunkt einer Kugel denkt. Diese „Polkugel" oder „Lagenkugel" wird mit Hilfe der stereographischen Projektion so abgebildet, daß die Durchstoßpunkte der Walzrichtung und der Querrichtung auf den Grundkreis fallen, und die Normalrichtung dementsprechend in die Mitte des Netzes. Die näheren Einzelheiten des Auswertungsverfahrens sind früher[2]) angegeben worden.

Da, wie sich gezeigt hat, die durch das Achsenkreuz: Walzrichtung, Normal- und Querrichtung bestimmten Ebenen Symmetrieebenen der Textur sind, wurden alle gefundenen Lagen entsprechend vervierfacht. Da Reflexionskreise aus verschiedenen Aufnahmen einander vielfach überschneiden oder dicht beieinanderliegen und die Übereinstimmung der verschiedenen Aufnahmen dabei überraschend gut ist, kann man mit einer Genauigkeit von etwa 5° Gebiete dichtester und weniger dichter Belegung auf der Lagenkugel abgrenzen.

Die Walztextur des Aluminiums.

Die Untersuchung der Walztextur wurde an Aluminium durchgeführt. Aluminium wurde deshalb gewählt. weil es leicht zu bearbeiten und zu durchleuchten ist, und weil es, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, eine scharfe Walztextur gibt.

a) Die Herstellung der Proben: Gegossenes Aluminium (Reinheitsgrad 99.5 % Al) wurde mehrfach geschmiedet und geglüht. Auf diese Art konnte man nach früheren Erfahrungen[2]) und nach den weiter unten geschilderten Versuchen an Kupfer annehmen, daß die im Gußgefüge vorhandene Grobkörnigkeit und Gleichrichtung der oben geforderten „idealen Anordnung" gewichen war. Der so vorbehandelte Block wurde dann von 20,5 mm auf 0,11 mm (das sind also 99,5%) Dicke heruntergewalzt.

---

[1]) Bei Aluminium 70 mm, bei Kupfer 40 mm.

[2]) G. Sachs und E. Schiebold: Z. V. d. I. Bd. 69, S. 1557—1561 und 1601—1604. 1925.

Digitized by Google

b) Die Röntgenaufnahmen: Ein herausgeschnittenes Stück des Bleches wurde dann in eine Drehblende eingesetzt und in den aus Abb. 1 zu entnehmenden Richtungen durchleuchtet. Im oberen Quadranten derselben Abbildung sind die entsprechenden Reflexionskreise für die {111}-Flächen eingezeichnet und der Symmetrieforderung entsprechend vervierfacht. Aus dieser Abbildung kann man entnehmen, daß im Höchstfall ein Raumwinkelbereich von etwa 8° Breite bei der Auswertung unerfaßt bleibt. Abb. 2—13 zeigen einen großen Teil der entsprechenden Aufnahmen.

Es wurden außerdem Drehaufnahmen um die drei Hauptrichtungen des Verformungszustandes gemacht, die sich als eine Summation über alle in einer Hauptebene liegenden Durchleuchtungsrichtungen darstellen. Auf ihre Benutzung bei der Auswertung wurde jedoch verzichtet, da sie, wie z. B. Abb. 14 zeigt, keine einfache Deutung zulassen.

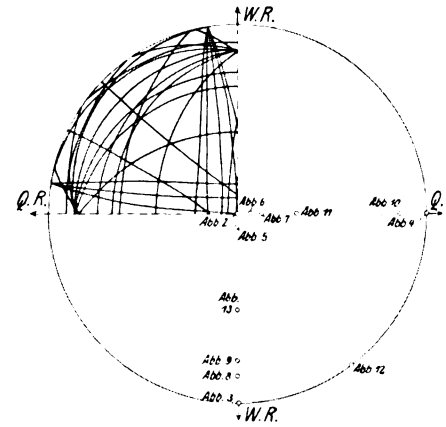


Abb. 1. Die Durchleuchtungsrichtungen und die entsprechenden 111-Reflexionskreise (der Symmetrie gemäß vervielfacht).

In Abb. 15—17 sind dann in die stereographische Projektion die (nach dem obenerwähnten Auswertungsverfahren) erhaltenen Intensitäten eingetragen. Die gute Übereinstimmung der einander überschneidenden und parallel laufenden Kreise gestattet, ohne Willkür die Gebiete größter und mittlerer Intensität (bzw. der entsprechenden Flächenbelegung) abzugrenzen, die in Abb. 18—20 gesondert wiedergegeben sind.

c) Der Befund: Zunächst sei geprüft, wieweit die bisher anderweitig veröffentlichten Versuchsergebnisse mit den vorliegenden übereinstimmen.

Eine vollständige Auswertung ähnlich der unsrigen ist bereits von Wever[1]), und zwar ebenfalls an Aluminium, veröffentlicht worden. In Anbetracht der Unsicherheit der Intensitätsabschätzung muß die Übereinstimmung des in Abb. 21 wiedergegebenen Weverschen Befundes[2]) mit unseren Abb. 18 und 19 mit Ausnahme einiger Stellen als befriedigend bezeichnet werden. Wever berücksichtigt in der Auswertung nur eine Intensitätsstufe, seine Grenze verläuft zwischen unseren beiden Grenzen, so daß seine Intensitätsstufe ungefähr in die Mitte zwischen unsere beiden Stufen fällt. Nur in zwei Punkten bestehen ernsthafte Abweichungen in der Lage der Oktaederreflexe. Leider hat er seiner Arbeit nur zwei Aufnahmen beigegeben, so daß ein Vergleich an Hand der Bilder nicht durchzuführen war. Nach unserer Aufnahme Abb. 5 ist kein Zweifel möglich, daß die Stellen maximaler Intensität für die {111}-Flächen von der Walzrichtung um etwa 15° abgelenkt nach der Querrichtung zu liegen[3]), und daß sich andererseits das Gebiet der 111-Belegung nicht von der Walzrichtung bis zur Normalrichtung durchgehend erstreckt, sondern bereits 18° von der Walzrichtung nach der Normalrichtung hin zu Ende ist. Das letztere zeigen ebenso deutlich unsere Aufnahmen Abb. 4 und 10, bei denen der 111-Reflexionskreis gerade durch das fragliche Gebiet von der Walzrichtung nach der Normalrichtung hin verläuft. In den Würfellagen (Abb. 19 und 21) ist die Übereinstimmung der Befunde durchaus befriedigend zu nennen.

---

[1]) F. Wever: Z. Phys. Bd. 28, S. 69—90. 1924.

[2]) A. a. O. S. 82. Die Figur ist umgezeichnet auf unsre Darstellungsweise.

[3]) Das kommt noch schärfer bei schwächer belichteten Aufnahmen zum Ausdruck, z. B. bei G. Sachs und E. Schiebold: Naturwissensch. Bd. 13, S. 964—968. 1925, Abb. 7.

Digitized by Google

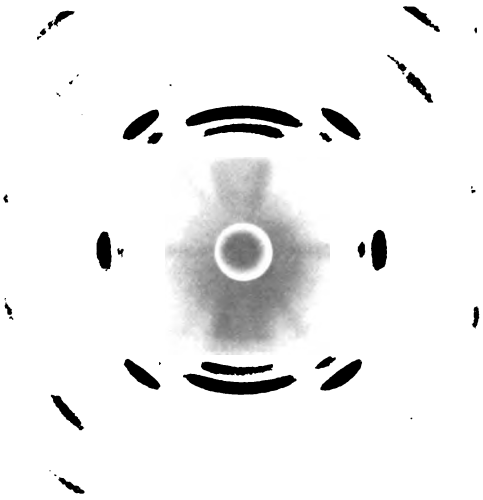
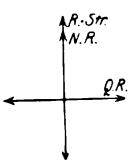


Abb. 2.



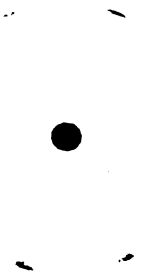
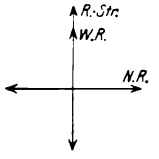


Abb. 3.



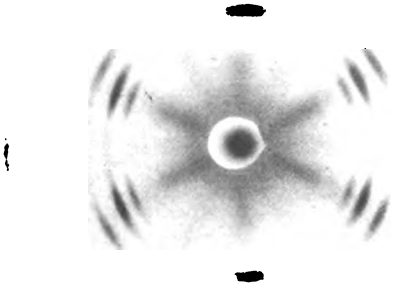


Abb. 4.

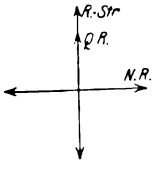


Abb. 5.

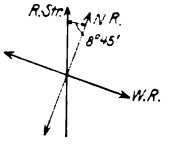


Abb. 2 bis 13. Gewalztes Aluminiumblech (99,5% Höhenabnahme) in verschiedenen Richtungen durchleuchtet. (Die schematischen Zeichnungen geben die gegenseitige Lage von

Digitized by Google

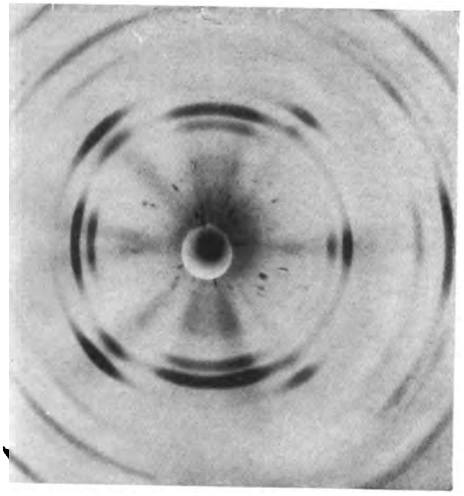


Abb. 6.

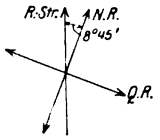
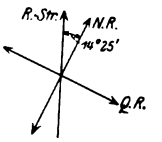


Abb. 7.



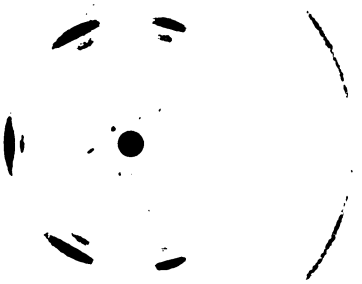
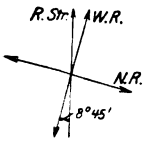


Abb. 8.



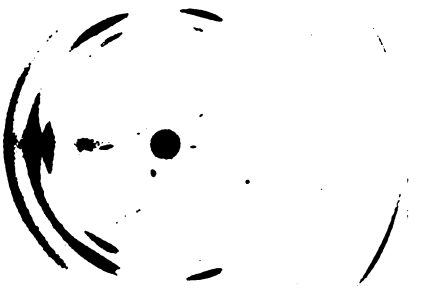
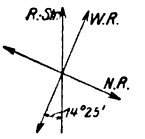


Abb. 9.



Präparat und Röntgenstrahl in der horizontalen Ebene wieder. Die Platte steht vertikal. *N. R.* = Normalrichtung, *W. R.* = Walzrichtung, *Q. R.* = Querrichtung in der Walzebene.)

Digitized by Google

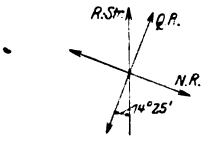


Abb. 10.

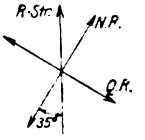


Abb. 11.

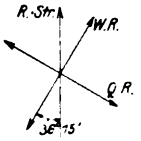
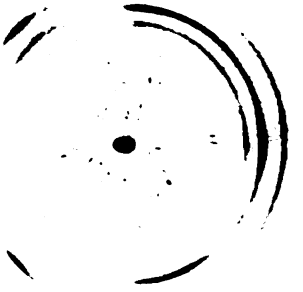


Abb. 12.



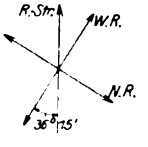


Abb. 13.

Digitized by Google

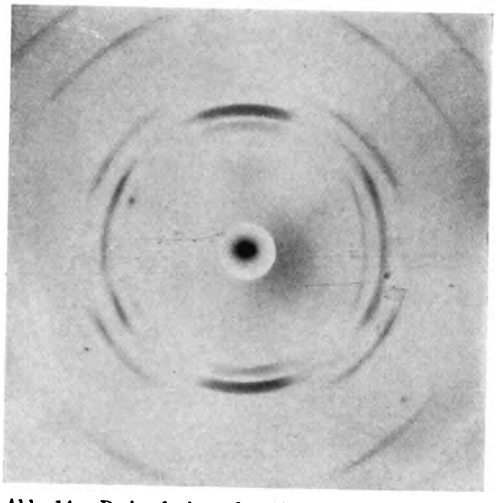


Abb. 14. Drehaufnahme des Aluminiumwalzblechs mit der Drehachse parallel zur Walzrichtung.

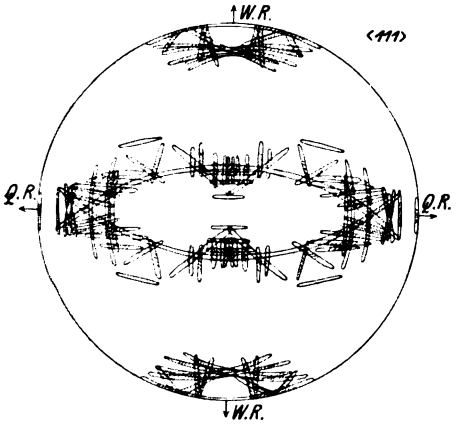


Abb. 15.

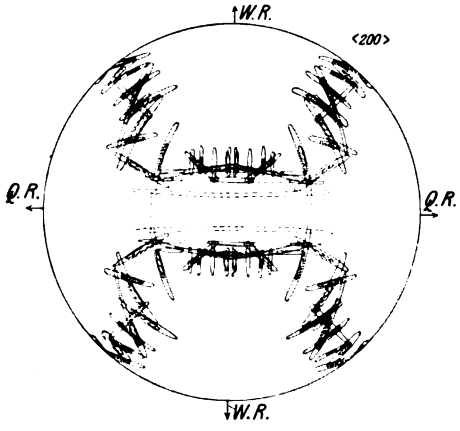


Abb. 16.

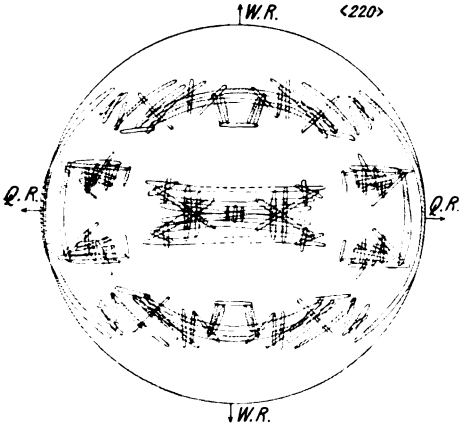


Abb. 17.

Abb. 15 bis 17. Befund für die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederflächen.

Digitized by Google

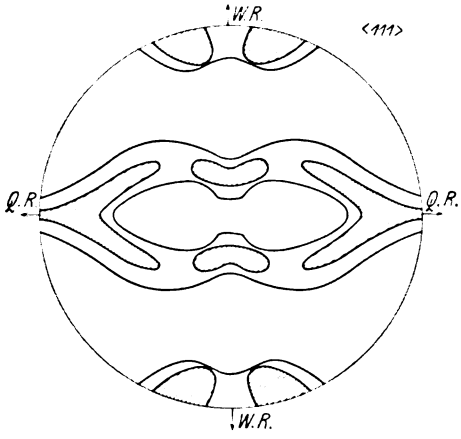


Abb. 18.

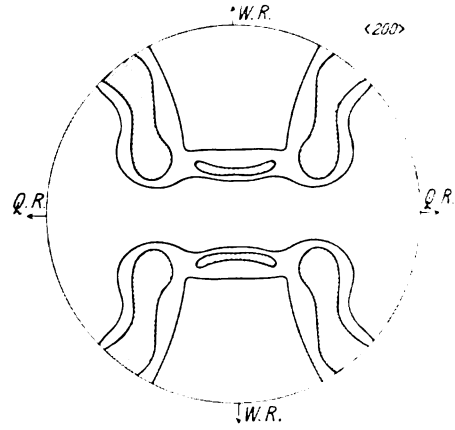


Abb. 19.

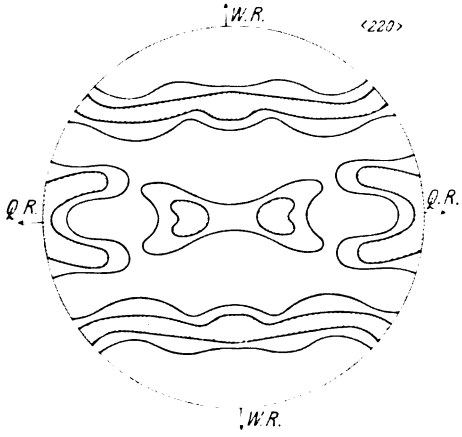


Abb 20.

Abb. 18 bis 20. Polfiguren für die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederflächen.

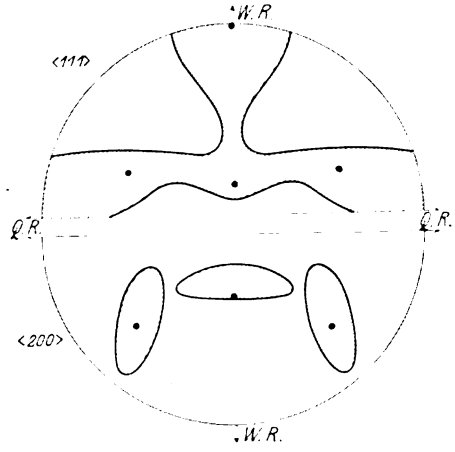


Abb. 21. Flächenpolfigur für das Oktaeder und den Würfel nach F. Wever.

Digitized by Google

Ferner wurden einige von anderer Seite[1]) veröffentlichte Aufnahmen von verschiedenen Stoffen mit regulär-flächenzentriertem Gitter ausgemessen und die so gefundenen 111-Bereiche in unseren Polfiguren eingetragen. Drei dieser Aufnahmen (sämtlich senkrecht zur Walzebene) sind in Abb. 22—24 noch einmal zusammengestellt. Wie Abb. 25 zeigt, stimmen auch diese Aufnahmen durchaus befriedigend mit unserem Befunde überein. Bei der einen, etwas herausfallenden Aufnahme Wevers (Abb. 23) ist einzuwenden, daß offenbar sein Walzblech nicht genau mit der Normalrichtung parallel zum Röntgenstrahl eingestellt war, wie aus der mangelnden Symmetrie hervorgeht.

Abb. 22. Ag mit K-Ag-Str. Nach R. Glocker

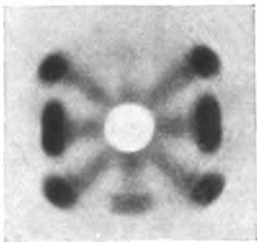


Abb. 23. Al mit K-Cu-Str. Nach F. Wever.

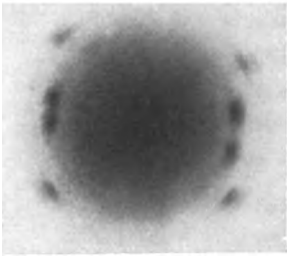


Abb. 24. Cu mit K-Cu-Str. Nach H. Mark und K. Weissenberg.

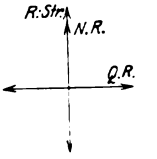


Abb. 22 bis 24. Aufnahmen verschiedener Verfasser.

d) Deutung des Befundes: Es bestätigt sich also zunächst die bereits von Uspenski und Konobejewski[2]) ausgesprochene Annahme, daß alle flächenzentrierten Materialien dieselbe Walztextur erhalten. Es ist immerhin überraschend, daß trotz der wahrscheinlich erheblich verschiedenen Vorbehandlung die Übereinstimmung für die verschiedensten Metalle so gut ist, wie aus Abb. 25 hervorgeht. Es handelt sich also offenbar bei der Einstellung der Walztextur um kristallographisch bestimmte Vorgänge, die auf dem Verformungsmechanismus des einzelnen Kristalles beruhen. Besondere Materialeigenschaften (Härte, Formänderungsvermögen und auch Verschiedenheiten des Korngrenzenmaterials) erscheinen hierbei ebenso wie Natur und Reinheitsgrad des Metalles von untergeordneter Bedeutung.

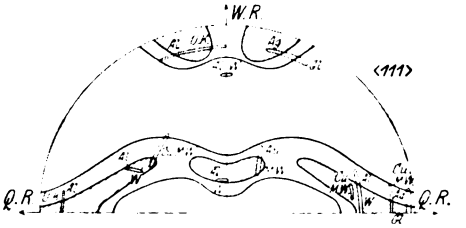


Abb. 25. Befunde anderer Verfasser, nach deren Aufnahmen ausgewertet und in die Polfigur eingetragen.
U. K. = Uspenski und Konobejewski.
M.W. = Mark und Weissenberg.
Gl. = Glocker.
W. = Wever.

Wie ist nun der Befund auszudrücken?

Die vollständigste Darstellung ist zweifellos die Wiedergabe der Polfiguren (Abb. 18—20).

Andererseits erfordert die Auffassung, daß es sich um einen kristallographisch bestimmten Vorgang handelt, eine Beschreibung des Befundes durch — mehr oder weniger gestreute — kristallographische Lagen. Für die Walztextur sind von vornherein, der Symmetrie des Vorgangs entsprechend, vier symmetrische kristallographische Lagen (mit entsprechender Streuung) zu erwarten[3]). Je nachdem, welche Kristallflächen in die Symmetrieebenen des Verfor-

[1]) N. Uspenski und S. Konobejewski: Z. Phys. Bd. 16, S. 215—227. 1923 (Abb. 4); H. Mark und K. Weissenberg: ebenda Bd. 14, S. 328—341. 1923 (Tafel I, Abb. 2, Tafel II, Abb. 3 und 4); R. Glocker: ebenda Bd. 31, S. 386—410. 1925 (Abb. 13); F. Wever: a. a. O. (Tafel IV, Abb. 8; Abb. 4). (Von Mark und Weissenberg sind nur einige Aufnahmen berücksichtigt, bei denen keine Andeutung der von diesen Forschern gefundenen zweiten Lage auftritt.)

[2]) A. a. O.

[3]) K. Weissenberg: Ann. Physik (4) Bd. 69, S. 409—435. 1922; Z. Krist. Bd. 61, S. 58—74. 1925.

Digitized by Google

mungsvorganges fallen, könnte sich diese Zahl auf zwei oder eine Kristallage vermindern. Nun erfüllen aber die Intensitätsmaxima unserer Polfiguren nicht die kristallographischen Beziehungen für die Flächenpole einer einfachen und nicht einmal einer vierfachen Kristallage. Das ist so zu deuten, daß entweder durch die Überlagerung der Streuungsgebiete eine Verschiebung der Intensitätsmaxima erfolgt, oder daß nicht nur eine, sondern mehrere vierfache Lagen auftreten. Die Lösung der Aufgabe, derartige Lagen zu bestimmen, ist uns wegen der teilweise sehr großen Ausbreitung nahezu gleich intensiver Gebiete nicht geglückt. Sie gestaltet sich überaus kompliziert und ist wahrscheinlich auch nicht eindeutig.

Es ist verschiedentlich der Versuch gemacht worden, die Walztextur durch eine zweifache kristallographische Lage zu bestimmen. Die eine Gruppe von Forschern[1]) deutet den Befund in der Weise, daß (mit entsprechender Streuung) eine {110}-Ebene in die Walzebene und eine [112]-Richtung nahezu in die Walzrichtung fällt. Andere[2]) dagegen nehmen eine {112}-Ebene parallel der Walzebene und eine [111]-Richtung parallel der Walzrichtung an. Um die verschiedenen Deutungen nachzuprüfen, haben wir in Abb. 26 in stereographischer Projektion in je einem

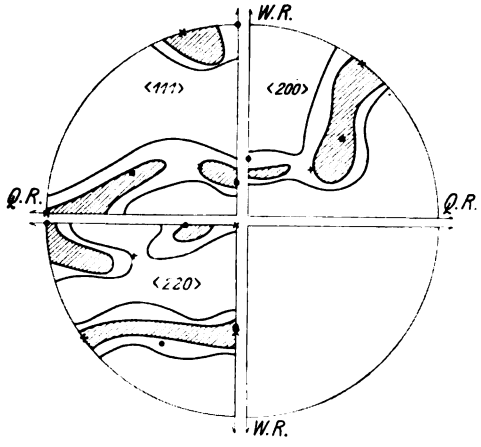


Abb. 26. Kristallage im Befund. • Nach Wever. + Nach Mark und Weissenberg usw.

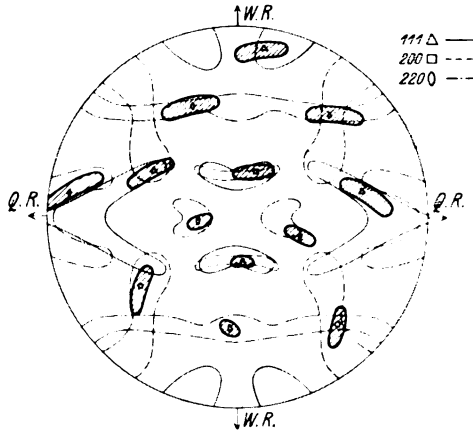


Abb. 27. Deutung des Befundes durch eine Kristallage mit Streuung.

Quadranten die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederflächenbereiche nach unserem Befund und dazu die einzelnen Flächenlagen entsprechend den erwähnten Deutungen eingezeichnet. Es zeigt sich, daß keine der beiden Deutungen den Befund wirklich befriedigend wiedergibt. Es wurde insbesondere durch Aufnahmen, die entsprechend orientiert waren, festgestellt, ob den Hauptrichtungen eindeutig die Intensitätsmaxima irgendwelcher niedrig indizierter Gitterebenen zugeordnet werden können. In den Aufnahmen Abb. 6 und 7 ist das Präparat so gedreht, daß der 111- bzw. 110-Reflexionskreis durch die Querrichtung verläuft. Es treten in beiden Aufnahmen sowohl 111- als auch 110-Reflexe in der Querrichtung auf, d. h. es ist ein Teil der Kristalle so gelagert, daß eine [110]-, und ein anderer so, daß eine [111]-Richtung parallel zur Querrichtung verläuft. Abb. 5 zeigt einwandfrei, daß zwar [111]-Richtungen parallel zur Walz-

[1]) N. Uspenski und S. Konobejewski: a. a. O.; H. Mark und K. Weissenberg: a. a. O.; R. Glocker: a. a. O.; G. Sachs und E. Schiebold: a. a. O. Die in der zweiten Mitteilung von Mark und Weissenberg: Z. Phys. Bd. 16, S. 314—318. 1923 angegebene Abweichung der [112]-Richtung um 3—8° von der Walzrichtung ist von uns unberücksichtigt gelassen worden, da diese Lage von unserem Befund noch mehr abweicht als die zuerst angegebene.

[2]) F. Wever: a. a. O.; E. A. Owen und G. D. Preston: Proc. Phys. Soc. London Bd. 38, S. 132—147 1926.

Digitized by Google

richtung vorhanden sind, daß aber die Stellen größter Intensität um etwa 15° nach der Querrichtung zu liegen. Schließlich zeigt die Abb. 8, daß die Normalrichtung sicher frei von [111]-Richtungen ist, dagegen kann man sie nach Abb. 9 und 10 als schwach belegt von [110]-Richtungen bezeichnen, während deren Intensitätsmaxima wieder etwa 15° gegen die Normale geneigt sind.

Die Walztextur enthält also zwar sowohl die eine als auch die andere der bisher vorgeschlagenen Kristallagen; aber keine dieser Lagen steht mit den Intensitätsverhältnissen in einer so guten Übereinstimmung, daß man sie als genügende Beschreibung der Walztextur ansehen kann. Dies ist erst recht dann der Fall, wenn man die Streuung dahingehend begrenzt, daß man die Walztextur als Ausschnitt aus einer Fasertextur auffaßt[1]). In einem solchen Falle müßten die Drehaufnahmen wesentlich schärfer ausfallen, als z. B. Abb. 14 zeigt[2]). Außerdem ist es ja zwar möglich, aber doch nicht wahrscheinlich, daß die Walztextur eine höhere Symmetrie als der Walzvorgang aufweist[3]) und mit zwei symmetrischen Lagen zu beschreiben ist.

Durch Probieren lassen sich immerhin, wie Abb. 27 zeigt, mit gewisser Annäherung vier solche zusammengehörige Kristallagen auffinden, die den Intensitätshöchstwerten einigermaßen entsprechen. Diese Lagen lassen sich jedoch nicht in einfacher Weise kristallographisch beschreiben. Wir geben daher die Winkel der drei Würfelrichtungen zu den Hauptverformungsrichtungen an:

	Walzrichtung	Querrichtung	Normalrichtung
100	135°	48°	75°
010	63	81	29
001	122	138	65

Im Hinblick darauf, daß der Befund von Fall zu Fall in gewissen Grenzen schwanken kann (vgl. Abb. 25), genügt vielleicht zur annähernden Beschreibung die Angabe, daß eine [335]-Richtung in der Nähe der Walzrichtung und eine [135]-Richtung in der Nähe der Normalrichtung liegt.

In Abb. 27 ist eine der vier symmetrischen Lagen eingezeichnet und versucht worden, dem Befund durch Annahme etwa elliptischer Streuungsgebiete gerecht zu werden. Das Ergebnis kann nur teilweise befriedigen.

Jedenfalls wird die experimentell gefundene Lagenmannigfaltigkeit vollständiger als durch eine Lage durch Überlagerung der beiden bisher in der Literatur angegebenen Lagen erfaßt (siehe Abb. 26). An der Weverschen Lage wäre dabei vielleicht noch eine kleine Korrektur in dem Sinne anzubringen, daß die Lage um etwa 5° um die Querrichtung gedreht wird.

e) Verknüpfung mit dem Gleitmechanismus des Kristalls: Die letzte Stufe der Deutung muß die gefundene Lagenmannigfaltigkeit auf das Verhalten eines einzelnen Kristalls zurückführen[4]). Bei dem heutigen Stande unserer Erkenntnis über das Verhalten der Kristalle im Verbande eines Haufwerkes steht ein solcher Versuch allerdings noch auf sehr schwachen Füßen.

Die Gestaltsänderung des ganzen Bleches beim Walzen ist fast die gleiche wie die des einzelnen Kristalls beim Zugversuch. Eine Richtung wird stark gelängt, eine dazu senkrechte Richtung bleibt in der Größe nahezu erhalten, die dritte Richtung verkürzt sich stark. Beim einzelnen

[1]) R. Glocker: a. a. O.

[2]) Vgl. auch F. A. Owen und G. D. Preston: a. a. O.

[3]) K. Weissenberg: a. a. O.

[4]) M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 17, S. 42—53. 1923; K. Weissenberg: a. a. O.; G. Sachs und E. Schiebold: Naturwissensch. Bd. 13, S. 964—968. 1925.

Digitized by Google

Kristall haben die Richtungen nach sehr starker Dehnung stets die gleiche kristallographische Bedeutung[1]). In die Dehnungsrichtung stellt sich eine [112]-Richtung, in die Richtung der stärksten Verkürzung eine [110]-Richtung ein. Dies ist aber nahezu die Anordnung, wie sie von Mark und Weissenberg u. a. für die Walztextur angegeben worden ist. Demgegenüber stellt die von uns angegebene Lage eine Aufspaltung dieser Lage dar, dahingehend, daß eine [110]-Richtung nicht senkrecht auf der Walzebene, sondern etwa 20° dazu geneigt steht. Dieses Verhalten wird verständlich aus der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Kristalle im Haufwerk, die sich im allgemeinen in einer Behinderung der Richtungseinstellung auswirken wird. Während aber die [112]-Richtung, die sich in die Richtung größter Längung einstellt, von vornherein höchstens 35° von ihr abweicht, kann die [110]-Richtung, die sich senkrecht zur Bandebene stellt, anfangs alle zu dieser [112]-Richtung senkrechten Lagen einnehmen[1]). Um also in die gleiche Lage wie beim Zugversuch zu gelangen, muß die [110]-Richtung der Kristalle im Blech gegen den Widerstand der benachbarten Kristalle im Durchschnitt einen größeren Winkelweg zurücklegen als die [112]-Richtung. Die schärfere Einstellung der [112]-Richtung in die Walzrichtung und die Abweichung der [110]-Richtung von der Normalrichtung werden also qualitativ durchaus begreiflich.

Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle II.

Von Frhn. **v. Göler** und **G. Sachs**[2]).

Das Rekristallisationsgefüge des Kupfers.

Beim Glühen eines kaltverformten Metalles verändert sich im allgemeinen sein Gefüge. Unter anderem ist dabei eine Änderung der Kristallorientierung beobachtet worden[3]), die zu einer neuen, von der Deformationstextur durchaus verschiedenen „Rekristallisationstextur" führen kann.

Zur Untersuchung dieser Rekristallisationstextur wurde Kupfer benutzt; da es, wie Vorversuche ergaben, eine größere Mannigfaltigkeit der Erscheinungen aufweist als z. B. Aluminium.

a) Probenherstellung: Um eine definierte Ausgangstextur zu erhalten, wurden die Proben in folgender Weise vorbehandelt. Ein 8 mm dickes Blech aus handelsüblichem Elektrolytkupfer[4]) wurde bei 500° eine halbe Stunde geglüht und dann auf 4 mm heruntergewalzt. Und zwar wurde bei jedem der einzelnen Stiche von etwa $^1/_4$ mm das Präparat um 22,5° gegen die Walzrichtung verdreht. Dieses Blech wurde dann nochmals eine halbe Stunde bei 500° geglüht. Abb. 1, bei der die Durchleuchtungsrichtung senkrecht zur Blechnormalen liegt, zeigt, daß wir damit ein feinkörniges Material ohne nachweisbare Richtungsbevorzugung erhalten haben. Aus diesem Material wurden nun drei verschiedene Walzbleche von 0,055 mm Dicke hergestellt.

---

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam: Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 102, S. 643—667. 1923 und Bd. 108, S. 28—51. 1925.

[2]) Original: Z. Phys. Bd. 41, S. 889—906. 1927.

[3]) R. Glocker: Z. Phys. Bd. 31, S. 386—410. 1925; R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann: Z. f. Metallkunde Bd. 17, S. 353—357. 1925; G. Tammann und H. H. Meyer: ebenda Bd. 18, S. 176 bis 181. 1926; W. Köster: ebenda Bd. 18, S. 112—116. 1926; J. Leonhardt: Z. Krist. Bd. 63, S. 478 bis 495. 1926; G. Sachs: Z. Ver. d. Ing. Bd. 70, S. 1634—1640. 1926.

[4]) Das Material ist freundlicherweise von dem Kabelwerk der A.E.G. zur Verfügung gestellt worden. Eine chemische Untersuchung, für die wir Herrn Prof. Deiß zu Dank verpflichtet sind, ergab: 99,93% Cu; 0,0019% P; 0,016% Fe und Spuren Bi.

Digitized by Google

Ein Stück wurde in ein und derselben Richtung heruntergewalzt, ein zweites abwechselnd in zwei zueinander senkrechten Richtungen, ein drittes schließlich in jeweils um 22,5° verdrehten Richtungen. Die in Stichen von etwa $^1/_4$ mm erreichte Dickenabnahme betrug für alle drei Proben 98,7%.

Diese drei verschiedenen Arten des Walzens wurden gewählt, weil Untersuchungen anderer Forscher[1]) und eigene gelegentliche Beobachtungen darauf hinzudeuten schienen, daß die Rekristallisationstextur in hohem Maße von der Art der Kaltbearbeitung beeinflußbar ist. Die Röntgenaufnahmen der drei Bleche zeigen Abb. 2—4. Die in einer Richtung gewalzte Probe (Abb. 2) hat eine normale Walztextur, wie wir sie beim Aluminium[2]) beschrieben haben. Die weniger scharfe Ausprägung ist zwanglos durch den geringeren Verformungsgrad zu erklären (98,7% gegen 99,6% bei unserem Aluminium). Jedenfalls ist diese Textur in allen wesentlichen Zügen durch die bei Aluminium gefundenen Polfiguren wiederzugeben.

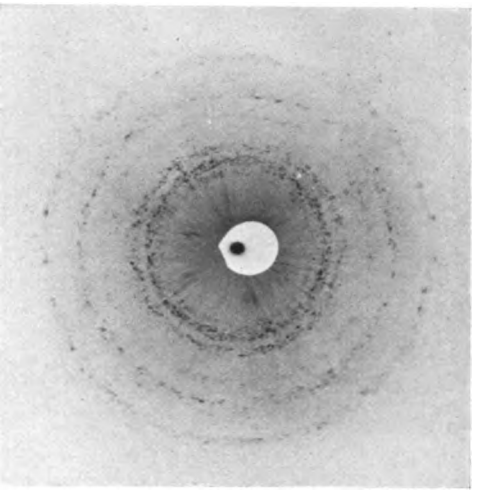


Abb. 1. Ausgangsmaterial in verschiedenen Richtungen auf 4 mm gewalzt und $^1/_2$ Std. bei 550° geglüht. Parallel zur Walzebene durchleuchtet.

Die abwechselnd in zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzte Probe zeigt nach Abb. 3 die beim Zusammenwirken verschiedener Walzvorgänge zu erwartende Symmetrie. Sie läßt sich aber im Gegensatz zu einem früher beobachteten Falle[3]) nicht durch einfache Überlagerung der zu dem einseitigen Walzen gehörigen Texturen deuten. In Abb. 3 treten teilweise andere Flecken als bei der Aufnahme des einseitig gewalzten Bleches (Abb. 2) auf. Auf eine eingehende Auswertung sei hier verzichtet.

Die in um je 22,5° voneinander abweichenden Richtungen gewalzte Probe schließlich (Abb. 4) zeigt eine allerdings sehr verwischte Faserstruktur mit der Blechnormalen als Faserachse. Kleine Unsymmetrien rühren daher, daß es schwierig ist, ein Blech schräg zur Kante in die Walzen einzuführen, ohne daß es herumgerissen wird, so daß die Walzrichtungen meist nicht vollständig gleichwertig werden.

b) Einfluß verschiedener Glühbehandlung: Diese drei Proben wurden nun bei verschiedenen Temperaturen in einer Stickstoffatmosphäre geglüht. Dabei ist die Anwärmezeit und Abkühlungszeit des Ofens in die Glühdauer nicht mit eingerechnet. Die Röntgenaufnahmen, von denen ein Teil in Abb. 5—10 wiedergegeben ist, bestätigen vollständig das bereits von Köster[4]) gefundene Ergebnis. Glühtemperatur (zwischen 250 und 1050°) und Glühdauer, sowie Erhitzungsgeschwindigkeit sind ohne Einfluß auf die Ausbildung der Kristallorientierung. Ob unter besonderen Umständen der von anderer Seite[5]) behauptete starke Einfluß dieser Faktoren auftritt, konnten wir nicht feststellen. Nach unseren Aufnahmen beeinflussen sie nur die Korngröße und die allgemeine Streuung. Selbst die Aufnahmen dreier Proben (Abb. 8—10), die

[1]) R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann: a. a. O.
[2]) Vgl. I. Mitt.
[3]) G. Sachs und E. Schiebold: Z. d. V. d. I. Bd. 69, S. 1557—1561 und 1601—1604. 1925.
[4]) W. Köster: a. a. O.
[5]) G. Tammann und H. H. Meyer: a. a. O.

Digitized by Google

schnell auf 1050° erhitzt werden sollten, wobei infolge Überschreitens dieser Temperatur die Proben zum Teil geschmolzen waren, zeigen noch in vielen Einzelheiten die charakteristischen Eigentümlichkeiten und Unterschiede der niedriger geglühten Proben, wenn auch verwischt durch das sehr grobe und teilweise ungeordnete Korn[1]).

c) Die Kristallorientierung: Abb. 5 zeigt eine Aufnahme des in einer Richtung gewalzten Bleches nach dem Glühen. Danach sind die Kupferkristalle mit einer Würfelfläche in der

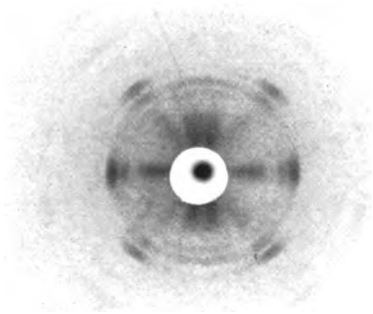


Abb. 2. In einer Richtung gewalzt.

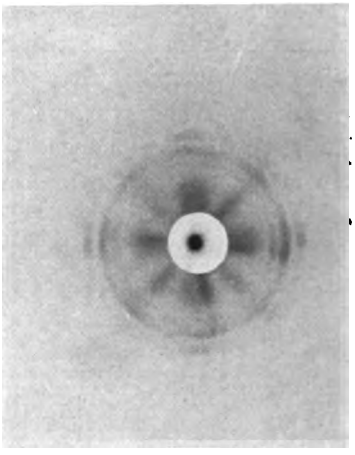


Abb. 3. In zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzt.

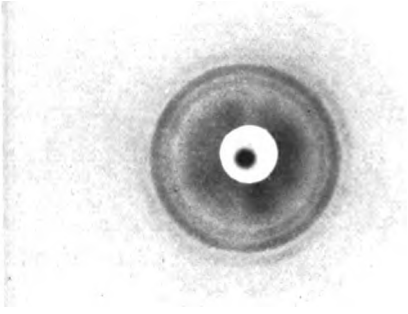


Abb. 4. In verschiedenen Richtungen gewalzt.

Abb. 2 bis 4. Röntgenaufnahmen von Kupferblech, auf verschiedene Weise von 4 mm auf 0,05 mm gewalzt. Senkrecht zur Walzebene durchleuchtet.

Walzebene und einer Würfelkante in der Walzrichtung orientiert. Und zwar ist die Einordnung der Kristalle nach dieser Lage so scharf, daß (bei Verwendung von Molybdänstrahlung) nur wenige Flächen starke Reflexe ergeben. Bei allen einigermaßen deutlichen Flecken geht der Reflexionskreis mit höchstens 4° Abweichung am entsprechenden Flächenpol eines einzelnen Kristalls in der Würfellage vorbei. Daher konnten als niedrigst indizierte Flächen die {113}-Flächen zur Reflexion kommen. Die Neigung der {113}-Flächen zur Würfelkante, d. h. hier auch zum Röntgenstrahl, beträgt 17,5°, während der Reflexionswinkel nach der in der ersten Mitteilung gegebenen Tabelle 18° 50′ für die K_α- und 16° 25′ für die K_β-Linie des Molybdäns beträgt. In Abb. 5 finden sich denn auch nur die 113-Flecken scharf und deutlich, und zwar 17,5° sowohl gegen die Walzrichtung als auch gegen die Querrichtung geneigt. Daneben sind auf der Platte[2]) noch die 420-K_α-Flecken deutlich zu erkennen, für die die Reflexbedingung bei der

[1]) Frhr. v. Göler und G. Sachs: Z. Metallkunde Bd. 19, S. 90—93. 1927.

[2]) Auf der Reproduktion konnten diese Flecken leider nicht wiedergegeben werden.

Digitized by Google

Würfellage auf 2° genau erfüllt ist, und die K_β-Reflexe der {420}- und {422}-Flächen. (Bei genauer Würfellage 4° bzw. 40′ Abweichung von der Reflexionsbedingung.)

Die anderen Flächen, insbesondere die Würfel- und Rhombendodekaederflächen erzeugen nur radiale Streifen, die vom kurzwelligen Teil der Bremsstrahlung herrühren. Daraus, daß die monochromatischen Reflexe größtenteils fehlen, kann man einen Schluß auf die Größe der

Abb. 5. In einer Richtung gewalzt.

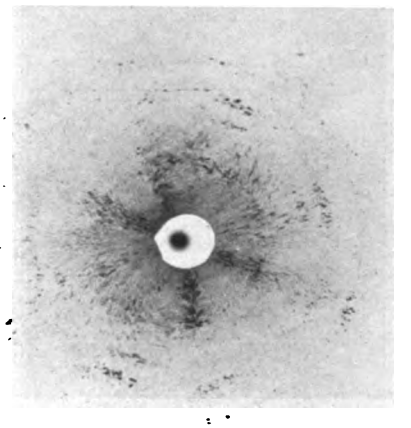


Abb. 6. In zwei Richtungen gewalzt.

Streuung ziehen[1]). Die {133}-Flächen gelangen nicht mehr zur Reflexion, obwohl ihr Reflexionskreis nur 7° von der kristallographischen Lage vorbeigeht. Und wenn man berücksichtigt, daß die 133-Reflexe sowieso nicht mehr sehr intensiv auftreten würden, so begrenzt doch die Tatsache, daß 200-Reflexe höchstens andeutungsweise zu finden sind, den Bereich, innerhalb dessen noch Kristallagen in nachweisbarer Menge auftreten, auf etwa 10° Abweichung von der idealen Würfellage.

Bei einer solch scharfen Einstellung kann man auch, im Gegensatz zur Walztextur, von einer Drehaufnahme einen eindeutigen Befund erwarten. Tatsächlich zeigt die Drehaufnahme um die Walzrichtung (Abb. 11) scharf die für ein Faserdiagramm mit [100] als Faserachse zu erwartenden Flecken.

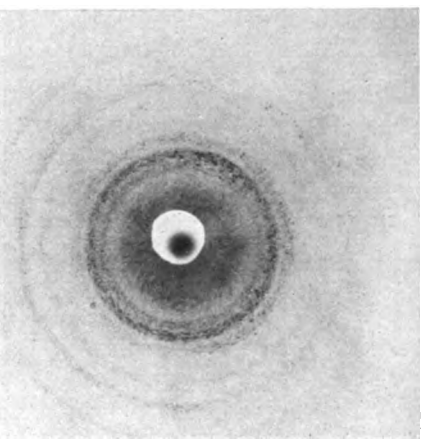


Abb. 7. In verschiedenen Richtungen gewalzt.

Abb. 5 bis 7. Röntgenaufnahmen von Kupferblech, auf verschiedene Weise gewalzt und bei 250° 24 Stunden geglüht.

Abb. 6 gibt die Aufnahme des nach zwei zueinander senkrechten Richtungen gewalzten und geglühten Bleches wieder. Die Aufnahme sieht wesentlich anders aus als die der in einer Richtung gewalzten Probe (Abb. 5). Jedoch zeigt eine genaue Betrachtung, daß beide Texturen in vielen Punkten übereinstimmen. Daß die Aufnahme Abb. 6 nicht vollständig symmetrisch ist, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Verformungen nach den beiden Richtungen nicht voll-

[1]) R. Glocker: a. a. O.

Digitized by Google

kommen gleichwertig gehalten werden konnten. Es treten zunächst einmal alle Reflexe der eben besprochenen Würfellage des einfach gewalzten Bleches auf. Wir haben also in diesem Falle eine {100}-Fläche parallel zur Walzebene und eine [100]-Richtung parallel zur Walzrichtung, nur mit großer Streuung. Infolgedessen haben wir außer den 113-Flecken noch 100-Reflexe auf der Platte oben und unten und 110-Reflexe unter je 45° zur horizontalen und vertikalen Rich-

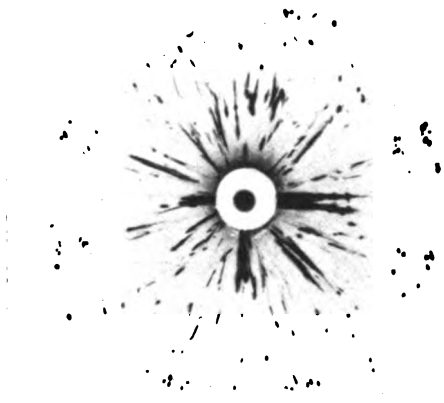


Abb. 8. In einer Richtung gewalzt.

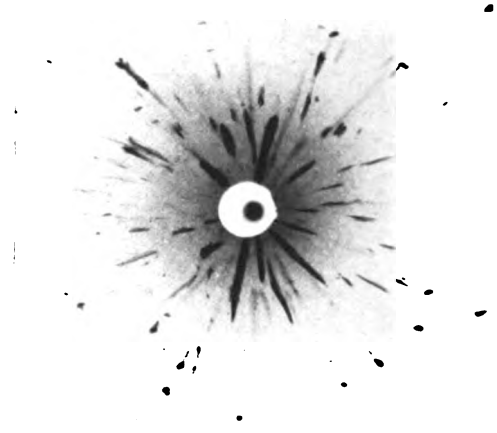


Abb. 9. In zwei Richtungen gewalzt.

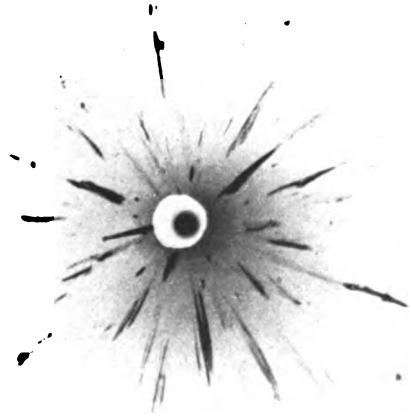


Abb. 10. In verschiedenen Richtungen gewalzt.

Abb. 8 bis 10. Röntgenaufnahmen von Kupferblech, auf verschiedene Weise gewalzt, schnell auf 1050° erhitzt und ½ Std. geglüht.

tung. Außerdem treten 111-Flecken um 10° geneigt von der Horizontalen und Vertikalen auf und 100-Flecken etwa unter 40° auf. Diese Flecken könnten der von Glocker[1]) gefundenen Rekristallisationstextur entsprechen, bei der eine {113}-Ebene zur Walzebene und eine [112]-Richtung zur Walzrichtung parallel liegen.

Auch die Aufnahmen (Abb. 7 und 12) des ringsherum gewalzten Bleches weisen auf gewisse Zusammenhänge mit der Glockerschen Lage hin[2]). Wir haben hier eine Faserstruktur mit sehr großer Streuung um die Walzebenennormale als Faserachse. Die Aufnahme (Abb. 12) senkrecht zur Normalen entspricht ungefähr dem Bild einer Faserstruktur mit [113] als Faserachse, erscheint aber schon fast als ungeordnet.

Bedenkt man, daß bei unserer in der I. Mitt. beschriebenen Walztextur die Normale etwa in Richtung von [135] fällt, und daß der Winkel zwischen [135] und [113] nur 12° beträgt, so wird man die Glockersche Lage wohl als einen Rest der Walzlage mit geringfügigen Verschiebungen in Richtung einer allgemein größeren Streuung und nach der Würfellage hin deuten können.

[1]) R. Glocker: a. a. O.

[2]) Vgl. z. B. unsere Abb. 12 mit Abb. 17 der angeführten Arbeit von R. Glocker.

Digitized by Google

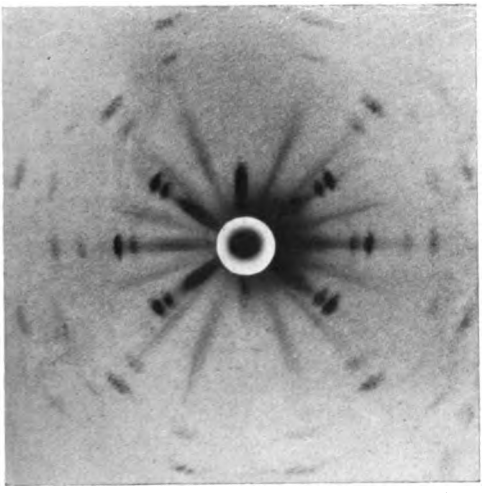


Abb. 11. Drehaufnahme des rekristallisierten (einseitig gewalzten) Kupferblechs.

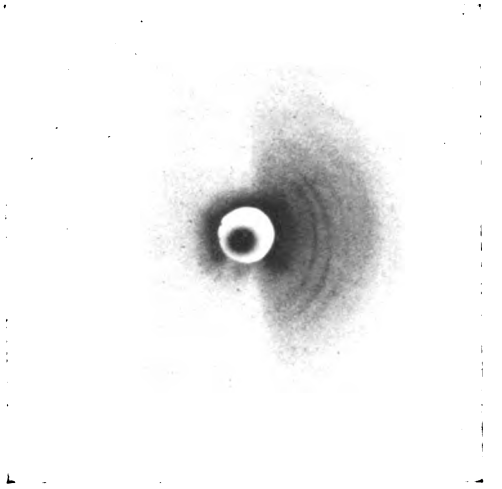


Abb. 12. Röntgenaufnahme || Blechebene von Kupferblech, in verschiedenen Richtungen gewalzt und rekristallisiert (250°. 24 Stdn. geglüht).

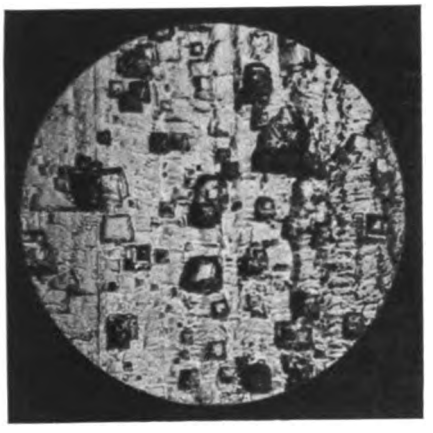


Abb. 13. In einer Richtung gewalzt und bei 250° 24 Stdn. geglüht. (Vergr. 400 mal.)

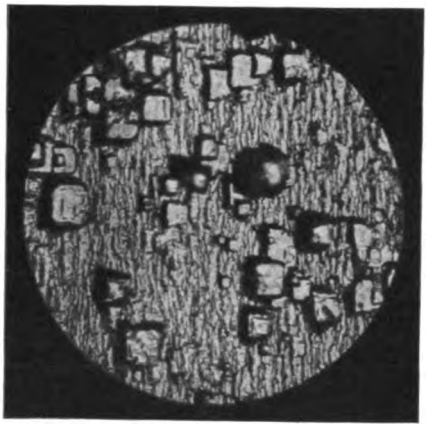
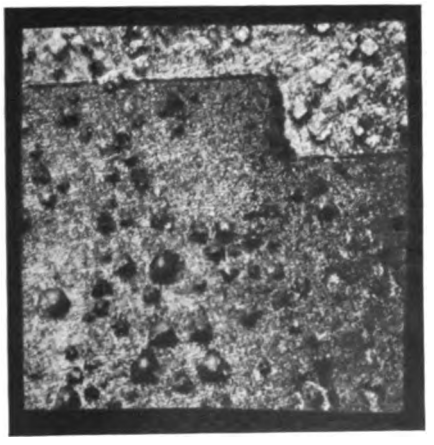


Abb. 14. In einer Richtung gewalzt und bei 1050° $^1/_2$ Std. geglüht. (Vergr. 340 mal.)



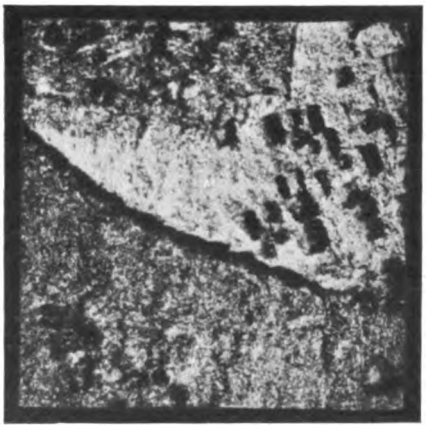


Abb. 15 und 16. In verschiedenen Richtungen gewalzt und bei 1050° $^1/_2$ Std. geglüht. (Vergr. 340 mal.)

Abb. 13 bis 16. Ätzfiguren auf geglühtem Kupferblech mit verschiedenem Gefüge. (Geätzt mit 10% Ammoniumpersulfat.)

Digitized by Google

Die Deutung der Röntgenaufnahmen wird bestätigt durch die Lage der Ätzfiguren bei Tiefätzung [mit 10% Ammoniumpersulfat[1]) etwa 5 Minuten]. Abb. 13 und 14 des in einer Richtung gewalzten Kupfers (entsprechend den Röntgenaufnahmen Abb. 5 und 8) zeigen quadratische Ätzfiguren gleicher Orientierung, die besonders bei dem feinkörnigen Material (Abb. 13 und Röntgenaufnahme Abb. 5) auch über die Korngrenzen hinübergreifen. Abb. 15 und 16 geben zwei Stellen des in verschiedenen Richtungen gewalzten und hochgeglühten, also grobkörnigen Materials wieder (vgl. Röntgenaufnahme Abb. 10). Die Orientierung und die Form der Ätzfiguren ist auf jedem Korn anders, entsprechend dem ungeordneten Gefüge des Materials. Die Klarheit der Aufnahmen wird dadurch beeinträchtigt, daß die einzelnen Kristalle beim Ätzen verschieden stark abgetragen werden[2]).

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß sich nach dem Glühen einseitig gewalzten Kupfers eine scharfe Rekristallisationslage einstellt, die mit der Walztextur in keinem nachweisbaren Zusammenhang steht. Ähnliches scheint auch für gezogene Drähte aus Kupfer[3]) und Aluminium[4]) zu gelten. Änderung der Walzrichtung führt zur Verwischung der Gleichlagerung; aber selbst dann sind auch bei den höchsten Glühtemperaturen noch Andeutungen gesetzmäßiger Anordnung zu erkennen.

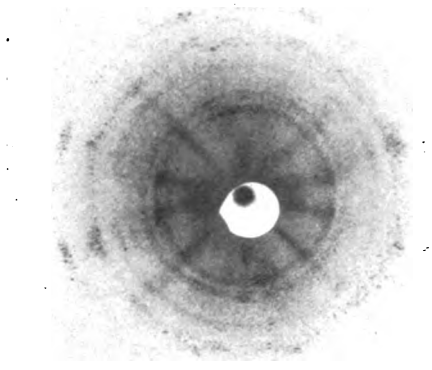


Abb. 17. Röntgenaufnahme von rekristallisiertem Kupferblech. ⊥ Blechebene.

Auch andere, teilweise geringfügige Störungen machen sich in einer Verwischung der Gleichlagerung bemerkbar. So wurde in einem Falle ohne sichtbaren Grund nach einseitigem Walzen die Aufnahme in Abb. 17 gewonnen, die eine besonders starke Annäherung an die Aufnahmen von Glocker zeigt. Ferner wurde beobachtet, daß die Gleichlagerung durch Glühen bei Aluminiumdraht mit abnehmendem Reinheitsgrad mehr und mehr verwischt wird[4]). Köster[5]) fand um so mehr Kristalle in der Würfellage, je größer die Gesamtverformung war. Auch wurde festgestellt[6]), daß der Bruchteil der regellos orientierten Körner bei gleichem Walzgrad um so größer wird, je größer der einzelne Walzstich genommen wird[7]).

Ein Beispiel für die große Empfindlichkeit der Rekristallisationstextur zeigen die in Abb. 18 bis 21 wiedergegebenen Röntgenaufnahmen zweier technischer Kupferwalzbänder. Das Ausgangsmaterial für beide Stücke ist bis 6 mm Dicke in verschiedener Weise warm vorbearbeitet worden. Dann wurden beide Proben in der gleichen Weise bis auf 0,17 mm heruntergewalzt.

[1]) J. Czochralski: Mod. Metallkde., S. 52, Berlin 1924.

[2]) E. Heyn: Mitt. d. K. Techn. Vers.-Anst. Bd. 16, S. 310—331. 1998. Bei dem feinkörnigen ungeordneten Blech (Röntgenaufnahme Abb. 6) war es überhaupt nicht möglich, Ätzfiguren zu erhalten, da die Bereiche gleicher Orientierung zu klein waren.

[3]) G. Tammann und H. H. Meyer: a. a. O.

[4]) Frhr. v. Göler und G. Sachs: a. a. O.

[5]) W. Köster: a. a. O.

[6]) R. Glocker: a. a. O.

[7]) Wie Herr Prof. Glocker uns brieflich mitteilt, fand er bei Kupfer gleichfalls die Würfellage als Rekristallisationslage bei Walzgraden über 75%, die durch kleine Verunreinigungen und Unterschiede in der Art der Vorbehandlung in ihrer Ausbildung gestört wird.

Digitized by Google

mit einer Zwischenglühung bei 2 mm Dicke (3 Stunden bei 500°) und bei 0,5 mm Dicke (4,5 Stunden bei 500°). Die beiden Endprodukte (Abb. 18 und 20) haben eine fast übereinstimmende, nicht allzu scharfe Walztextur. Trotzdem zeigt nach nochmaligem Glühen (4,25 Stunden bei 400°) die Probe der Abb. 21 ein vollkommen ungeordnetes Gefüge, während das andere Präparat (Abb. 19) eine weitgehende Ähnlichkeit mit unserem in zwei zueinander senkrechten Rich-

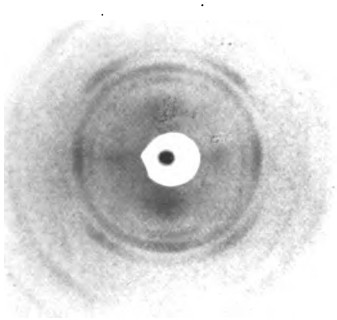


Abb. 18. Gewalzt.

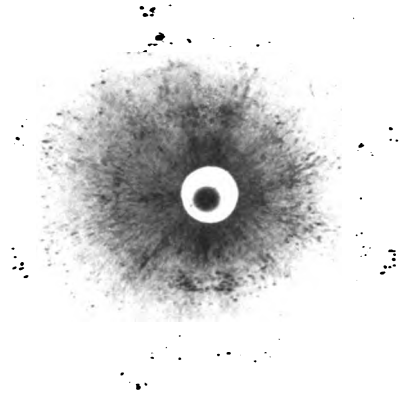


Abb. 19. Geglüht.

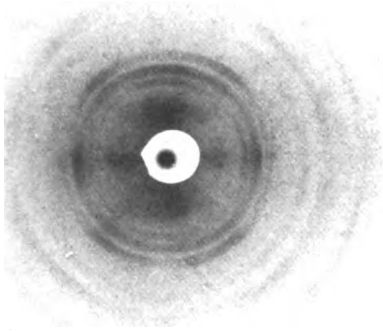


Abb. 20. Gewalzt.

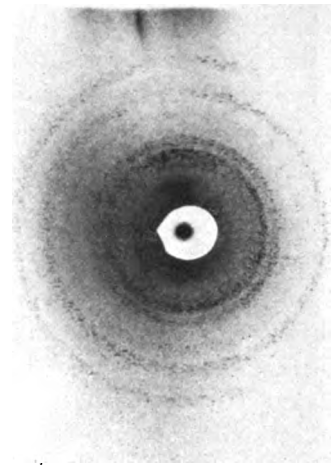


Abb. 21. Geglüht.

Abb. 18 bis 21. Zwei technische Kupferwalzbänder, kalt gewalzt sowie bei 400° 4¼ Stdn. geglüht.

tungen gewalzten Material (siehe Abb. 6) aufweist. Da beim Walzen von Bändern die Richtung nicht schwanken kann, da auch die Ausgangsorientierung bei 6, 2 und 0,5 mm Dicke keine charakteristischen Unterschiede aufweist, muß man annehmen, daß kleine unbeachtete Schwankungen der Bearbeitungsweise für die Abweichungen der beiden Texturen verantwortlich gemacht werden müssen.

Es gilt also für die Ausbildung der Rekristallisationstextur, ganz im Gegensatz zu unseren Feststellungen bei der Walztextur, daß sie gegen geringfügige Beeinflussungen aller Art sehr

Digitized by Google

empfindlich ist. Das ist auch einleuchtend, da es sich hier um einen Wachstumsvorgang und nicht um einen rein geometrisch verständlichen Gleitvorgang im Kristallgitter unter äußerem Zwange handelt.

In den gleichen Zusammenhang gehört auch die Beobachtung, daß nach dem Rekristallisationsverfahren hergestellte Metallkristalle gewisse Orientierungen bevorzugen[1]). Nach unseren Beobachtungen schwankt jedoch diese in ein und derselben Versuchsreihe einheitliche Lagenbevorzugung in bisher noch nicht geklärter Weise bei verschiedenen Versuchsreihen, obwohl es sich dabei nur um geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen handeln konnte.

Abgesehen von vereinzelten Hinweisen auf Rekristallisationslagen bei Eisen und Wolfram[2]) scheint bisher nur bei Kupfer, Silber und Aluminium eine Rekristallisationstextur beobachtet worden zu sein. Die bisherigen Angaben sprechen auch nicht dagegen, daß bei allen regulärflächenzentrierten Metallen unter geeigneten Umständen die Würfellage als Rekristallisationslage auftritt. Die Ergebnisse, welche Glocker bei Silber gefunden hat, sind als Gegenbeweis nicht überzeugend, da er Feinsilber, d. h. 99,7 proz. Silber, benutzt hat. Wie wir[3]) aber gefunden haben, zeigt gezogenes Aluminium mit nur 0,07% Verunreinigungen die Würfellage nur schwach ausgeprägt, während sie bei 99,1 proz. Aluminium so gut wie verschwunden ist.

d) Technische Bedeutung der Rekristallisationstexturen. Für die Technik ist die Frage, in welcher Weise die Gefügeausbildung mit den Eigenschaften verknüpft ist, von einigem Wert, um so mehr, als bei der Rekristallisationstextur die Möglichkeit einer systematischen Beeinflussung vorliegt.

Durch die zahlreichen Versuche der letzten Jahre an einzelnen Metallkristallen ist eine Orientierungsabhängigkeit verschiedener Eigenschaften sichergestellt. Es ist daher auch bei geordnetem Gefüge eine Abweichung der Eigenschaften vom ungeordneten Zustande zu erwarten.

Wie bereits von anderer Seite[4]) untersucht, zeigt ein gewalztes Blech nach dem Glühen infolge der neuen Rekristallisationstextur auch eine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften.

Wir haben an Kupfer den Unterschied zwischen dem Blech mit geordnetem und mit ungeordnetem Gefüge untersucht. In der gleichen Weise wie bei den Präparaten für die Röntgendurchleuchtung wurden ein einseitig und ein in verschiedenen Richtungen gewalztes Blech von 0,4—0,5 mm Dicke hergestellt und 2 Stunden bei 250° geglüht. Der Walzgrad war etwa 90%. Aus den Blechen wurden Zerreißstäbchen[5]) in verschiedenen Richtungen herausgeschnitten. Die Festigkeiten und Bruchdehnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Bei dem in einer Richtung gewalzten Kupfer ist demnach die Festigkeit in allen Richtungen im Blech fast die gleiche; dagegen ist die Dehnung unter 45° zur Walzrichtung, d. h. wenn eine [110]-Richtung der orientierten Körner parallel zur Achse des Zerreißstabes liegt, um 65% größer als in der Walzrichtung und Querrichtung, zu denen parallel [110]-Richtungen der Körner verlaufen. Walzrichtung und Querrichtung sind dagegen gleichwertig, wie nach dem Befund aus der Gefügeuntersuchung (vgl. z. B. Abb. 5) zu erwarten war. Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen an Aluminiumkristallen[6]) gut überein, bei denen die Festigkeit in allen Richtungen der

[1]) C. F. Elam: Phil. Mag. (6) Bd. 50, S. 517—520. 1925; Engin. Bd. 120, S. 368. 1925; E. Schiebold und G. Sachs: Z. Krist. Bd. 63, S. 34—38. 1926.

[2]) Moser: Stahleisen Bd. 45, S. 343—344. 1925; J. Leonhardt: Z. Krist. Bd. 63, S. 478—495. 1926.

[3]) Frhr. v. Göler und G. Sachs: a. a. O.

[4]) W. Müller: Forsch.-Arb. Ing., Heft 211. 1918; E. Schröder und G. Tammann: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 201—206. 1924; G. Tammann und W. Riedelsberger: ebenda Bd. 18, S. 105—111. 1925; W. Köster: a. a. O.

[5]) Der Querschnitt der Zerreißstäbchen betrug $\sim 4 \cdot 0{,}45$ mm. Die Bruchdehnung wurde auf 20 mm ($\sim 15 \times$ Durchmesser eines flächengleichen Rundstabes) bezogen.

[6]) R. Karnop und G. Sachs: Z. Phys., Bd. 41. S. 116—139. 1927.

Digitized by Google

Würfelzone fast dieselbe ist, während die (gleichmäßige) Dehnung in der [110]-Richtung etwa doppelt so groß wie in der Würfelrichtung ist.

Bei dem in verschiedenen Richtungen gewalzten und geglühten Blech mit ungeordnetem Gefüge (siehe Abb. 7) ist die Festigkeit um 16% höher als bei dem in einer Richtung gewalzten Blech. Die Bruchdehnung ist gegenüber der Dehnung eines Zerreißstabes in der Walzrichtung um 14% erhöht. Auch dieser Befund stimmt der Größenordnung nach mit den Daten von Kri-

	Winkel zur Walzrichtung	Zugfestigkeit σ_B kg mm²	Bruchberechnung δ_{15} %
In einer Richtung gewalzt	0°	21,0	34,5
		21,3	31,3
		21,3	34,5
		21,2	33,4
	45°	21,8	55,0
		21,1	50,5
		21,8	56,5
		21,6	54,0
	90°	21,4	34,0
		21,0	34,0
		21,1	30,0
		21,2	32,7
In verschiedenen Richtungen gewalzt		25,2	37,7
		24,2	38,3
		25,2	36,5
		24,9	37,5

stallen überein, denn bei ungeordnetem Gefüge sind ja auch Körnchen so gelagert, daß die Kraftrichtung parallel zur Oktaederrichtung wirkt. Ein Kristall hat aber in der Oktaederrichtung größere Festigkeit und niedrigere Dehnung als in der Würfelrichtung. Beim ungeordneten Haufwerk werden wir also Mittelwerte aus allen Richtungen zu erwarten haben, die, wenn man die Häufigkeit verschiedener Richtungen berücksichtigt, für die Festigkeit und für die Dehnung einen etwas größeren Wert als in der Würfelrichtung ergeben.

Ähnlich wie die Festigkeitseigenschaften beim Zugversuch, ist auch die Tiefziehfähigkeit in starkem Maße von der Kristallanordnung abhängig. Das allseitig gewalzte Blech mit ungeordnetem Gefüge ließ sich im Erichsen-Apparat bei 0,38 mm Dicke auf 14 mm Tiefe, das einseitig gewalzte Blech nur auf 10 mm ziehen. Das Verhältnis dieser Tiefziehwerte entspricht ungefähr dem Verhältnis zwischen der Dehnung des allseitig gewalzten Bleches und der Mindestdehnung des einseitig gewalzten Bleches. Dies erklärt sich zwanglos aus der Auffassung des Tiefziehversuchs als komplizierter Zugversuch[1]), wobei die Fasern des Materials in allen möglichen Richtungen gedehnt werden. Die Tiefziehfähigkeit muß sich dann ebenso wie die Dehnung auf die Verfestigungsfähigkeit des Materials zurückführen lassen[2]); und es ist daher ein einfacher Zusammenhang zwischen Dehnung und Tiefziehfähigkeit zu erwarten. Da aber beim Tiefziehversuch Beanspruchung in allen möglichen Richtungen vorliegt, ist hierbei der Mindestwert der Dehnung in allen möglichen Richtungen zugrunde zu legen. Diese Schlußfolgerung wird durch die Ausbildung des Bruches bei den Tiefziehversuchen bestätigt. Das allseitig gewalzte Blech

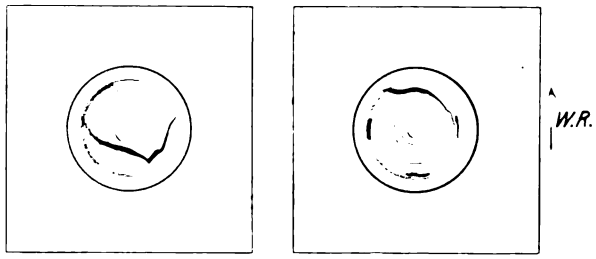
[1]) F. Saeftel und G. Sachs: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 155—161, 258—264, 294—298. 1925.

[2]) G. Sachs und G. Fiek: Der Zugversuch. Leipzig 1926.

Digitized by Google

riß nach Abb. 22a plötzlich unregelmäßig auf, während sich beim einseitig gewalzten Blech Abb. 22b, zunächst nur die Fasern in der Walz- und Querrichtung entsprechend ihrer geringen Dehnung fast bis zum Reißen einzogen, und dann von einer dieser Stellen der Bruch ausging.

Die Untersuchung der technischen Walzbänder bestätigte diesen Zusammenhang zwischen Festigkeitseigenschaften und Gefüge. Das Band mit der regelmäßigsten Anordnung (Abb. 19) wies (als Mittelwert aus drei Versuchen) nur 23,9 kg/qmm Festigkeit und 30% Dehnung auf gegenüber 26,0 kg/qmm Festigkeit und 39% Dehnung beim Band mit ungeordnetem Korn (Abb. 21). Dem Gefüge nach zwischen diesen beiden Proben liegende Bänder besaßen auch entsprechende Festigkeitseigenschaften. Betont sei, daß in Zwischenstufen der Bearbeitung die untersuchten Walzbänder im Gefüge und in den Festigkeitseigenschaften gut übereinstimmende (z. B. Festigkeit 25,2 bis 26,4 kg/qmm, Dehnung 41 bis 45% und Festigkeit 22,7 bis 23,2 kg/qmm, Dehnung 48 bis 49%) Werte aufwiesen.



a) In verschiedenen Richtungen gewalzt. b) In einer Richtung gewalzt

Abb. 22. Rißbildung bei Tiefziehproben aus geglühtem Kupferblech mit verschiedenem Gefüge.

Auch die gelegentliche Beobachtung, daß gezogene Gegenstände nicht die gewünschte Form annehmen[1]), dürfte auf eine Anisotropie der Kristallanordnung zurückzuführen sein.

Bei chemischen und physikaischen Vorgängen, Verdampfung usw. kommt die Orientierung einer Kristalloberfläche in eigenartiger und ausgesprochener Weise zur Geltung. Wir haben z. B. beobachtet, daß bei einem angeätzten Gußstück aus Kupfer nach längerem Lagern ein Teil der Kristalle schwarz angelaufen, ein anderer Teil dagegen ganz blank geblieben war[2]). In ähnlicher Weise war beim Anätzen einer sehr grobkörnigen Duraluminprobe mit Flußsäure und Salzsäure eine unterschiedliche Kupferausscheidung auf den einzelnen Kristallen zu beobachten. Weitere Aufschlüsse über diesen Anlagerungsvorgang ergaben Ätzversuche an zylindrischen β-Messing-Stäben, die aus einem oder wenigen Kristallen bestanden. Durch abwechselnden Angriff von Chromsäure und heißer Salzsäure ergab sich nach einiger Zeit eine rote Kupferausscheidung auf den glänzend gelben Messingkristallen. Und zwar erschien die gekrümmte Oberfläche jedes Kristalls stellenweise rot, und stellenweise gelb. Außerdem konnte aber auch je nach der Blickrichtung dieselbe Stelle bald gelb, bald rot aufleuchten. Offenbar werden also beim Ätzen zunächst facettenartig wichtige Kristallflächen freigelegt, an denen sich die Kupferteilchen anlagern. Ferner haben wir beobachtet, daß auf der Kupferantikathode einer Röntgenröhre (Abb. 23) durch das Auftreffen der Kathodenstrahlen ein starkes Relief infolge der verschiedenen Abtragung der Kristalle und Zwillingsteile entsprechend der Orientierung ihrer Oberfläche entstand. Bei polierten Nickelblechen

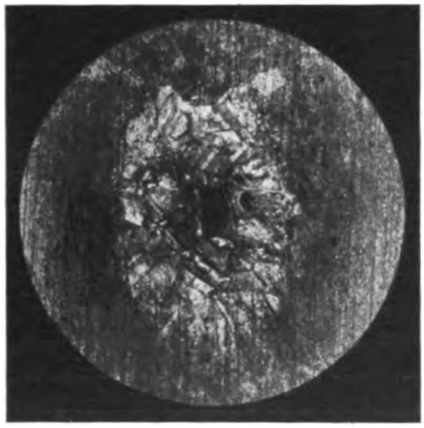


Abb. 23. Reliefbildung auf der Kupferantikathode einer Röntgenröhre nach Gebrauch (3,3 mal vergr).

[1]) Wir verdanken den Hinweis darauf Herrn Dr. G. Masing. Ein Tiefziehversuch an einem kreisrunden Ausschnitt aus dem Blech mit geordnetem Gefüge ergab in der Tat eine Verzerrung des Kreises zu einem abgerundeten Viereck, dessen Diagonale in der Walzrichtung lag.

[2]) G. Tammann und A. Müller: Zf. Metallkunde Bd. 18, S. 69—74. 1926.

Digitized by Google

behielten bei Erhitzung auf hohe Temperaturen diejenigen, bei denen die Kristalle die Würfellage einnahmen, ihren Glanz, während Bleche mit anderem Gefüge (wahrscheinlich durch Verdampfung) matt und damit unbrauchbar wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für Unterstützung der Arbeit zu besonderem Danke verpflichtet.

Rekristallisation und Entfestigung im Röntgenbild.

Von **G. Sachs** und **E. Schiebold**[1]).

1. Kaltverformung von Kristallen und Kristallhaufwerken ist unter anderem mit Veränderungen des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften verbunden. Beim Erwärmen verformter Stoffe über bestimmte, von der Vorbehandlung abhängige Mindesttemperaturen — die bei niedrigschmelzenden Stoffen unter der Raumtemperatur liegen können — findet in der Regel sowohl eine Rückgewinnung annähernd ursprünglicher mechanischer Eigenschaften — die mechanische „Entfestigung" — als auch Neubildung des Gefüges — die „Rekristallisation" — statt.

Bei den meisten, in der Technik verwendeten Metallen besteht zwischen der Rekristallisation und der mechanischen Entfestigung ein enger Zusammenhang. In einigen Fällen scheint die mit fortschreitender Rekristallisation zunehmende Größe des neugebildeten Korns sogar einen unmittelbaren Schluß auf die Festigkeitseigenschaften des Stoffes zu gestatten[2]).

Bei einzelnen Metallkristallen gehen hingegen nach bisherigen Untersuchungen die mechanische Entfestigung und die Rekristallisation einander nicht parallel[3]). Kristalle von Zink und Zinn, die vorsichtig und langsam durch Zug um nicht zu hohe Beträge verformt werden, entfestigen sich fast völlig, ohne zu rekristallisieren („Erholung"). Nach stärkeren oder ungünstigeren Verformungen (bei hoher Geschwindigkeit, Pressen usw.) besitzen auch solche Kristalle die Fähigkeit zu rekristallisieren. Mit der Rekristallisation ist stets auch eine weitgehende mechanische Entfestigung verbunden.

Aber auch bei Kristallhaufwerken besteht zwischen mechanischer Entfestigung und Rekristallisation nicht immer ein einfacher Zusammenhang[4]). Bei handelsüblichem, 99,6%-haltigem Aluminium beginnt die mechanische Erweichung kaltverformten Materials schon bei Temperaturen dicht oberhalb der Raumtemperatur[5]), während Gefügeänderungen erst oberhalb 200° C beobachtet worden sind[6]).

2. Die beim Glühen eintretenden Veränderungen des Röntgenbildes sind bisher noch nicht

[1]) Original: Z. Metallkunde Bd. 17, S. 402. 1925.

[2]) W. H. Bassett und C. H. Davis: Trans. Am. Inst. Mining Eng. Bd. 60, S. 428. 1919; Angus und Sommer: Journ. Inst. Met. Bd. 33. 1925, II; vgl. Z. Metallkunde Bd. 17, S. 172. 1925.

[3]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid: Z. Phys. Bd. 12, S. 58—116. 1922; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 32—33. 1924; M. Polanyi und E. Schmid: Z. Phys. Bd. 32, S. 684—712. 1925; G. Masing und M. Polanyi: Erg. Exakt. Naturw. Bd. 2. 1923. S. 177—245; vgl. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 104—107. 1924; E. Schmid: Z. f. Phys. Bd. 32, S. 918—921. 1925.

[4]) G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, Leipzig 1925, S. 162, 168, 172.

[5]) P. Ludwik: Int. Z. Metallographie Bd. 8, S. 53—67. 1916; H. C. H. Carpenter und L. Taverner: Journ. Inst. Met. Bd. 18, S. 45—55. 1917, II; H. C. H. Carpenter und C. C. Smith: Journ. Inst. Met. Bd. 25, S. 259 bis 307. 1921, I.

[6]) H. C. H. Carpenter und C. F. Elam: Journ. Inst. Met. Bd. 25, S. 259—307. 1921, I.

Digitized by Google

mit den Änderungen der mechanischen Eigenschaften verglichen worden[1]). Um zu klären, wie weit das Röntgenbild zum Nachweis des mechanischen Zustandes herangezogen werden kann, wurde daher von 8,75 mm auf 1,18 mm (= 98,2%) gezogener Aluminiumdraht (99,6% Al) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 600° C ($^1/_2$ st) im Heraeus-Ofen ausgeglüht. Je 3 Probestäbchen von 6 cm freier Länge dienten zur Bestimmung der Festigkeit (Versuchsdauer rd. 2 min.). Von je einem Drahtstück wurde ein Röntgenbild (mit Molybdänstrahlung K_α und K_β vermischt mit polychromatischer Strahlung) aufgenommen.

3. Abb. 1 zeigt die Festigkeit eines Aluminiumdrahtes in Abhängigkeit von der Glühtemperatur. Glühen über 100° C bewirkt einen starken Festigkeitsabfall. Bei 150° ist die Festigkeit des hartgezogenen Drahtes um 23%, bei 200° um 41% gefallen; bei 250—300° C ist ein Mindestwert mit rd. 45% des Wertes des hartgezogenen Drahtes erreicht. Der bei höheren Glühtemperaturen eintretende Wiederanstieg der Festigkeit hängt mit den verwickelten Lösungsverhältnissen der Verunreinigungen in Aluminium zusammen und ist schon verschiedentlich beschrieben worden[2]). Vernachlässigen wir diese Erscheinung, die übrigens durch sehr langsames Abkühlen unterdrückt werden kann[3]), so können wir sagen, daß halbstündiges Glühen über 250° eine praktisch vollständige Entfestigung von stark kaltverformtem 99,6%-haltigem Aluminium hervorruft.

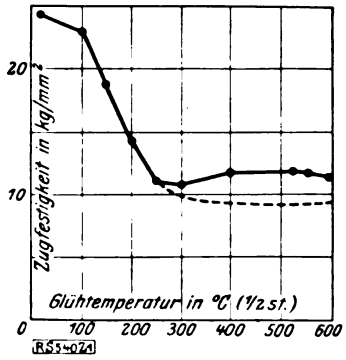


Abb. 1. Zugfestigkeit von gezogenem und bei verschiedenen Temperaturen geglühtem Aluminiumdraht.
(99,6% Al; gezogen von 8,75 auf 1,18 mm = 98,2% Querschnittsverminderung, an der Luft erkaltet. Die gestrichelte Linie gibt den vermuteten Verlauf der Festigkeit bei sehr langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit an.)

4. Die Röntgenaufnahmen von kaltverformten und geglühten Proben geben Abb. 2 bis 7 wieder. Die Ringe gehören entsprechend Abb. 8 den verschiedenen Kristallflächen {111}, {002}, {202}, {113} und {222} bei Molybdän-K_α- und K_β-Strahlung, die radialen Streifen („Asterismusstreifen") der kontinuierlichen Strahlung an. Die ungleichmäßige Belegung der Ringe sagt aus, daß die Gitterteilchen gewisse Lagen bevorzugen. Die Auswertung ergibt, daß im kaltverformten Draht (Abb. 2) die Elementarwürfel des Aluminiumgitters um Lagen streuen, bei denen ihre Würfelkörperdiagonale [111] der Drahtachse parallel ist: das gezogene Aluminium besitzt eine „Faserstruktur" mit [111] als Faserachse[4]). Abb. 8 zeigt auch die bei [111] als Faserachse für Aluminium bei Durchstrahlung senkrecht zur Faserachse zu erwartenden Reflexe[5]) auf den K_α-Kreisen. Die Interferenzpunkte auf den gestrichelt gezeichneten K_β-Kreisen liegen nahezu radial zu den entsprechenden Interferenzen der K_α-Kreise. Die Übereinstimmung zwischen den bei obachteten Interferenzen(Abb. 2 und 3) und den für [111] als Faserachse berechneten (Abb. 8) ist vollständig.

---

[1]) Nachträgliche Anmerkung: Inzwischen ist im Novemberheft der Z. Metallkunde eine Arbeit von R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann erschienen, in der bei gewalztem Silberblech die Veränderungen des Röntgenbildes beim Glühen mit den Gefügeänderungen und der Veränderung der mechanischen Eigenschaften verglichen werden. Die Verfasser sprechen nach ihren Ergebnissen die Vermutung aus, daß der röntgenographisch nachweisbare Rekristallisationsbeginn auch allgemein den Beginn mechanischer Entfestigung anzeigt. Dies trifft, wie die vorliegende Untersuchung zeigt, bei Aluminium sicher nicht zu.

[2]) O. Bauer und O. Vogel: Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 33, S. 146—198. 1915; H. Röhrig: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 265—270. 1924.

[3]) H. Röhrig: Z. Metallkunde Bd. 16, S. 265—270. 1924.

[4]) M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg: Z. Phys. Bd. 7, S. 181—184. 1921; Z. Phys. Chem. Bd. 99, S. 332—337. 1921 finden dieselbe Lage als Hauptlage, daneben noch [110] parallel der Faserachse als zweite Lage. Diese zweite Lage tritt hier nicht in nachweisbarem Betrage auf.

[5]) M. Polanyi: Z. Phys. Bd. 7, S. 149—180. 1921; R. Glocker: Z. Phys. Bd. 31, S. 386—410. 1925.

Digitized by Google

Beim gezogenen Draht sind die Ringe und Asterismusstreifen stetig geschwärzt. Dies bedeutet lediglich, daß im gezogenen Draht die reflektierenden Gitterbereiche von einheitlicher Orientierung kleiner sind als das Korn der photographischen Platte. Im ausgeglühten Draht

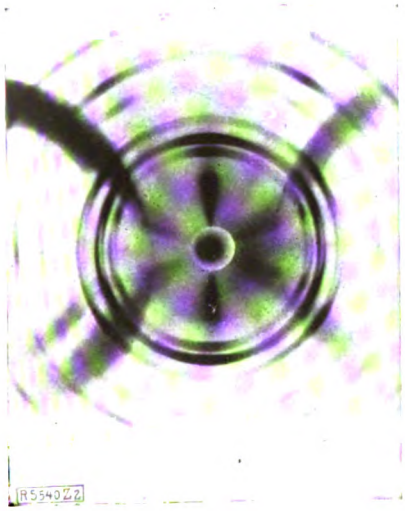


Abb. 2. Gezogen von 8,75 auf 1,18 mm = 98,2% Festigkeit = 24,4 kg/mm².

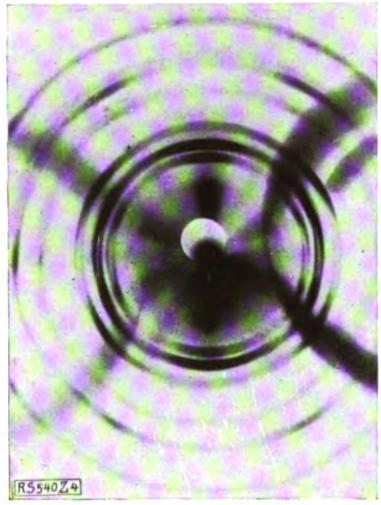


Abb. 3. Gegl. 150° C, ½ st. Festigkeit = 18,7 kg/mm².

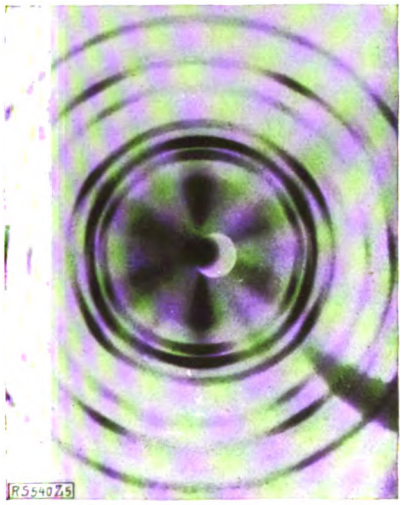


Abb. 4. Gegl. 200° C, ½ st Festigkeit = 14,3 kg/mm².

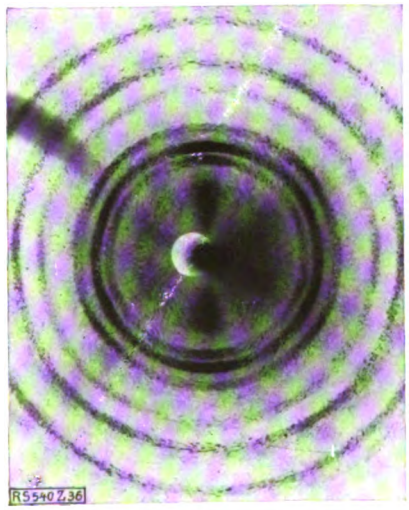


Abb. 5. Gegl. 250° C, ½ st. Festigkeit = 11,0 kg/mm²

(Abb. 6 und 7) sind die gleichorientierten Gitterbereiche (Kristallkörner) hingegen so groß, daß jeder von ihnen einen feinen Interferenzpunkt gibt. Seine Größe ist ein Abbild der Korngröße[1]).

[1]) Die eigenartige Form und Anordnung der Flecke hängt mit der Natur der verwendeten Strahlung zusammen. Die Hyperbeln rühren von Streustrahlung her und sind wegzudenken, da sie mit dem Präparat nichts zu tun haben.

Digitized by Google

5. Durch halbstündiges Glühen bis 150°[1]) (Abb. 3) wird das Röntgenbild des gezogenen Drahtes nur insofern schwach verändert, als die Kreisstücke stärkster Intensität sich etwas verlängert haben. Das bedeutet, daß die Streuung in der Gleichorientierung der Gitterelemente sich verstärkt hat.

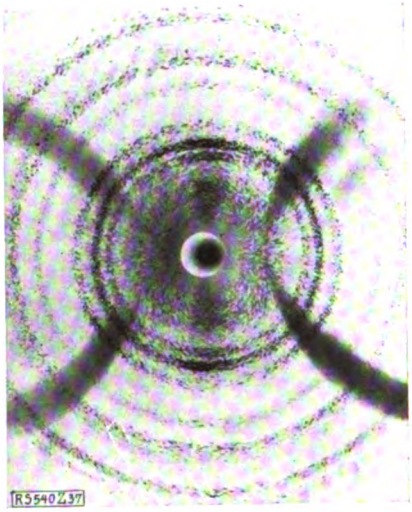


Abb. 6. Gegl. 300° C, ½ st.
Festigkeit = 10,7 kg/mm².

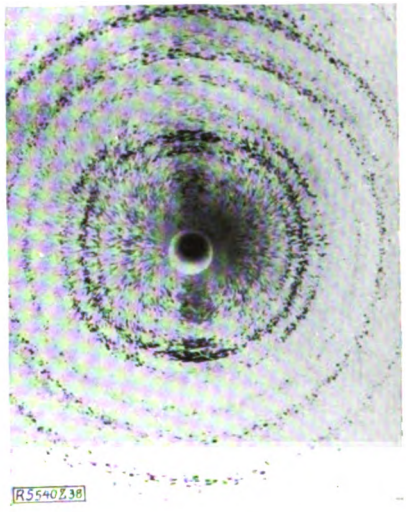


Abb. 7. Gegl. 550° C, ½ st.
Festigkeit = 11,7 kg/mm².

Abb. 2 bis 7. Röntgenbilder von gezogenem und bei verschiedenen Temperaturen geglühtem Aluminiumdraht.
(Über Zuordnung der Debye-Scherrer-Kreise vgl. Abb. 8.)

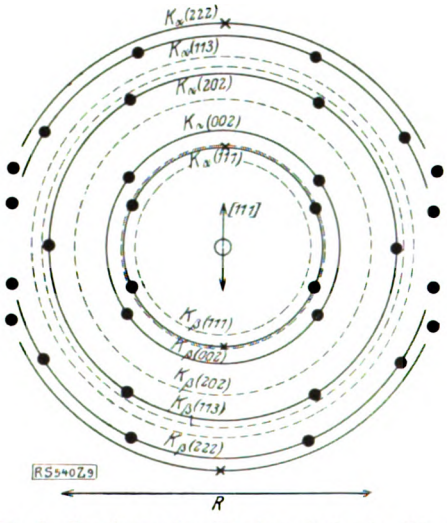


Abb. 8. Zuordnung der Interferenzkreise in Abb. 2 bis 7 und ideale Lage der Reflexionspunkte bei Aluminium mit [111] als Faserachse und Durchleuchtung senkrecht zur Faserachse mit Molybdän-K_α- und K_β-Strahlung (R = Kamera-Abstand, ausgezogen K_α-Kreise, gestrichelt K_β-Kreise, in ( ) die Kristallflächenschar, der der Debye-Scherrer-Kreis zugehört.)

Bei 200° äußern sich nach Abb. 4 die ersten stärkeren Veränderungen im Auftreten zahlreicher feiner Pünktchen. Der kontinuierliche Untergrund und die ungleichmäßige Verteilung bestehen daneben nach wie vor; nur deutet die Verbreiterung

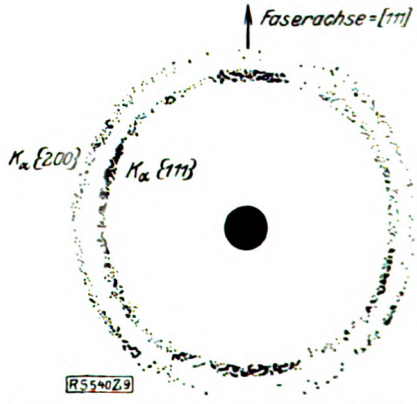


Abb. 9. Nachzeichnung der beiden stärksten Interferenzkreise in Abb. 7. Rekristallisationsstruktur von gezogenem Aluminiumdraht.

[1]) Bei einem Kontrollversuch änderte auch fünfstündiges Glühen bei 150°, wobei die Festigkeit auf 17,6 kg/mm² fiel, das Röntgenbild des hartgezogenen Drahtes nicht.

Digitized by Google

der Asterismusstreifen darauf hin, daß die Streuung der Faserstruktur sich weiter vergrößert hat.

Glühen bei 250 und 300° hat, wie Abb. 5 und 6 zeigen, eine Vermehrung und Vergrößerung der neu entstandenen Körner unter Aufzehrung des kontinuierlichen Untergrundes zur Folge.

Glühen über 300° ruft schließlich nach Abb. 7 eine Kornvergrößerung auf Kosten der Kornzahl hervor, ohne daß jedoch der kontinuierliche Untergrund völlig verschwindet. Auch die ungleichmäßige Belegung der Interferenzkreise, also die Faserstruktur, ist sogar noch bei 550° in beträchtlichem Maße vorhanden[1]), wie die starke Belegung des K_a-{111}-Ringes oben und unten und die geringe Belegung des K_a-{200}-Ringes an den gleichen Stellen deutlich zeigen. Zur Veranschaulichung dieser Erscheinung dient die schematische Nachzeichnung in Abb. 9.

6. Der Vergleich zwischen der Festigkeit und den Röntgenaufnahmen lehrt, daß sich zwischen ihnen kein eindeutiger Zusammenhang aufdecken läßt. Die bei 150° geglühte, schon stark entfestigte Probe zeigt im Röntgenbild (Abb. 4) — in Übereinstimmung mit der mikrographischen Analyse — keine Andeutung von Rekristallisation. Die — nach der Festigkeit zu urteilen — völlig entfestigte, bei 250° geglühte Probe ist nach dem Röntgenbild (Abb. 5) noch recht unvollkommen rekristallisiert[2]). Erst von 300° ab können wir die Proben als einigermaßen vollständig rekristallisiert ansprechen[3]).

Das Ergebnis des Vergleichs ist also, daß eine starke Entfestigung auch ohne zur Zeit röntgenographisch nachweisbare Kornveränderung vor sich gehen kann.

7. Nach diesen Versuchen steht über die Bedeutung der Röntgenanalyse für das Verfestigungsproblem folgendes fest: Das Röntgenbild gibt über drei Punkte Aufschluß: erstens über die Gitterform und die Gitterkonstanten des Stoffes, zweitens über die Größe der einheitlich reflektierenden Bereiche, drittens über deren Lage zum Röntgenstrahl. Nach den vorliegenden Versuchen kann ein starker Rückgang der Verfestigung vor sich gehen, ohne daß eine Veränderung der Gitterkonstante, der Größe und der Lage der reflektierenden Bereiche nachgewiesen ist. Ferner ist beobachtet, daß bei Kristallen, welche aus dem gasförmigen oder flüssigen Zustand auskristallisiert sind, ein der Verfestigung entsprechender Zustand vorliegen kann, ohne daß das Röntgenbild irgendwelche Unterschiede gegenüber den Bildern ungestörter Kristalle aufweist[4]). Dem ungestörten Zustand können diese Kristalle durch Erhitzung angenähert werden. Es ist also auf Grund der bisher angewendeten Röntgenverfahren (Laue-Aufnahmen, Debye-Scherrer-Aufnahmen) nicht möglich, Quantitatives über die mechanische Verfestigung auszusagen. Hier scheint eine erhebliche Verfeinerung der bisherigen Röntgenverfahren notwendig zu sein.

[1]) Dies Ergebnis deckt sich mit den Versuchen von M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg: Z. f. Phys. Bd. 7, S. 181—184. 1921; Z. f. Phys. Chem. Bd. 99, S. 332—337. 1921. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von R. Glocker: Z. f. Phys. Bd. 31, S. 386—410. 1925; vgl. Z. f. Metallk. Bd. 16, S. 377—379. 1924 an gewalzten und geglühten Silberfolien entsteht also bei der Rekristallisation gezogener Aluminiumdrähte keine neue Lage, sondern nur eine erhöhte Streuung in der Faserstruktur, und es bleibt hier die Gleichrichtung der Teilchen bis zu Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes noch deutlich erhalten.

[2]) Die unvollkommene Rekristallisation äußert sich jedoch nach den Erfahrungen der Praxis auch in den mechanischen Eigenschaften, insofern als unter 300° geglühtes Aluminiumblech für Ziehen von Töpfen nicht geeignet sein soll.

[3]) Die von den Abkühlungsbedingungen abhängige Veränderung der mechanischen Eigenschaften der bei hohen Temperaturen geglühten Proben hat auf die hier aufgenommenen Röntgenbilder keinen Einfluß. Diese Veränderungen sind bekanntlich ein schwaches Abbild der Härtungserscheinungen von Duralumin. Jedoch selbst bei Duralumin erwiesen sich die Röntgenbilder geglühter und veredelter Proben nicht nachweislich verschieden.

[4]) F. Koref: Z. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 511—517. 1922; Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 213—220. 1925. — Der von J. Czochralski: Z. f. Metallk. Bd. 17, S. 1—11. 1925 erwähnte Fall, daß wechselseitige Verdrillung wieder zum Röntgenbild des ungestörten Kristalls führt, konnte bei versuchsmäßiger Nachprüfung unserseits nicht bestätigt werden. Eine ausführliche Mitteilung hierüber folgt demnächst.

Digitized by Google

Versuche über die Rekristallisation von Metallen.

Von **R. Karnop** und **G. Sachs**[1]).

Obwohl die Rekristallisationserscheinungen ihrer technischen Bedeutung wegen Gegenstand zahlreicher sehr eingehender Untersuchungen gewesen sind[2]), begegnet eine einigermaßen vollständige systematische Darstellung großen Schwierigkeiten. Einfachen zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Deformationsgrad, Rekristallisationstemperatur und Korngröße, die auch einleuchtend thermodynamisch gedeutet worden sind, stehen derart verwickelte Zusammenhänge gegenüber, daß die quantitativen Vorstellungen höchstens einen kleinen Ausschnitt der Erscheinungen erfassen können.

Ungeklärt ist ferner die Verknüpfung der Rekristallisation mit den mechanischen Eigenschaftsänderungen. Obwohl nach den zahlreichen engen Zusammenhängen beide Erscheinungen derselben Quelle entspringen müssen, lassen sie sich doch vielfach voneinander trennen. So beginnt die mechanische Entfestigung sowohl bei Kristallen[3]) als auch bei Kristallhaufwerken[4]) erheblich unterhalb der Temperaturen, für die eine Neubildung des Gefüges, die „Rekristallisation", nachweisbar ist („Erholung"). Die Rekristallisationserscheinungen lassen sich auch sehr wahrscheinlich mit der Anwesenheit innerer Spannungen oder Gitterverkrümmungen verknüpfen[5]), während die mechanischen Vorgänge vorläufig ganz eigene Wege gehen[6]).

Die meisten systematischen Untersuchungen über Rekristallisation sind an feinkristallinem Material durchgeführt worden. Hierbei ist aber eine sichere Deutung infolge der Mannigfaltigkeit der Vorgänge (Kornzerfall, Neubildung, Kornwachstum) und der geringen Unterschiede im Gefüge des Ausgangs- und Endmaterials schwierig.

Es erschien daher von Wert, solchen Rekristallisationsvorgängen eingehender nachzugehen, bei denen entweder als Anfangs- oder als Endzustand einzelne Kristalle vorlagen.

Zu den Untersuchungen wurden hauptsächlich Aluminiumkristalle in Form zylindrischer Stäbchen von 5 mm Durchmesser verwendet, die nach dem Rekristallisationsverfahren von Carpenter und Elam[7]) gewonnen wurden.

Der Herstellungsgang besteht in folgenden Stufen: 1. Ziehen des angelieferten Drahtes durch eine Düse auf 5 mm Durchmesser, 2. Glühen bei 550° (6 Stunden) zur Beseitigung der Kaltverformung und Herstellung eines feinkörnigen Zustandes, 3. Dehnen in einer Zerreißmaschine um 2% zur Erzielung günstiger Keimbildung bei Erhitzung, 4. 6 Tage Glühen (in einem Heraeus-Ofen) bei stetig von 450—550° ansteigender Temperatur. Danach mußte noch 12—24 Stunden bei 600—640° geglüht werden, um die kleinen, an der Oberfläche zurückgebliebenen Kristalle so weit aufzuzehren, daß sie beim Anätzen (mit 20proz. Flußsäure, konz. Salzsäure) völlig verschwanden. Die bisweilen beobachtete reihenweise Anordnung dieser kleinen Kristalle an Riefen, die durch den Ziehvorgang entstanden waren, zeigt, daß das Ausglühen bei

---

[1]) Original: Zeitschr. f. Phys. Bd. 41, S. 283. 1927.

[2]) Literatur s. G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, S. 168. Leipzig 1925.

[3]) G. Masing und M. Polanyi: Erg. Exakt. Naturwiss. II, S. 177—245. 1923; M. Polanyi und E. Schmid: Zeitschr. f. Phys. Bd. 32, S. 684—712. 1925; F. Koref: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 17, S. 213—220. 1925.

[4]) H. C. H. Carpenter und C. F. Elam: Journ. Inst. Met. Bd. 25 (I), S. 259—307. 1921; G. Sachs und E. Schiebold: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 17, S. 400—402. 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs: ebenda, Bd. 19, S. 90—93. 1927.

[5]) M. Polanyi und G. Sachs: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 17, S. 227—228. 1925; W. Feitknecht: Journ. Inst. Met. Bd. 35 (I), S. 131—172. 1926.

[6]) G. Sachs: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 18, S. 209—212. 1926.

[7]) H. C. H. Carpenter und C. F. Elam: Proc. Roy. Soc. Bd. 100 (A), S. 329—353. 1921; H. C. H. Carpenter: Journ. Iron. Steel Inst. Bd. 107, S. 175—211. 1923.

Digitized by Google

550° nicht in allen Fällen zur Beseitigung der Vorbehandlung ausreichte. Die Notwendigkeit einer zusätzlichen Behandlung bei 600—640° dürfte aber wohl ihren Grund darin finden, daß an Stelle des gewünschten reinsten Handelsaluminiums mit 99,5% Al von der betreffenden Firma ein Material mit nur 99,1% Al (0,4% Fe; 0,5% Si) geliefert war. Die Folge des hohen Nachglühens war gelegentlich eine „Überhitzung" der Kristalle, die sich in einem Versagen der Korngrenzen sowie in ganz unregelmäßigen Ausbildungen der Fließkegel bei Zerreißversuchen äußerte. Der Grund für diese Erscheinungen dürfte in der örtlichen Anreicherung von Verunreinigungen (Si, $FeAl_3$), besonders in den Korngrenzen, liegen.

Abgesehen davon bot die Herstellung der Kristalle im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Die Ausbeute an großen Kristallen war erheblich höher, wenn der heißeste Punkt des Ofens nicht mit der Mitte, sondern mit einem Ende des Stabpakets zusammenfiel. Zum Beispiel waren in einem Falle, als die eine Seite des Ofens weniger abgedichtet war, unter 61 Stäbchen etwa 40, die zu mehr als Dreiviertel der Stablänge aus einem Kristall, 15, die aus 2 Kristallen und 6, die aus mehr als 2 Kristallen bestanden. Die Ausbeute an einzelnen Kristallen betrug also 60%. Bei sorgfältigerem Abschluß des Ofens bestand etwa die Hälfte aller Stäbchen aus 2 Kristallen. In zwei Fällen, wo Zweifel an der Gleichmäßigkeit der Temperatursteigerung bestanden, bildeten sich bei den meisten Stäbchen nur kurze Kristalle von einigen Zentimetern Länge aus.

Von einer Reihe von Kristallen verschiedener Gruppen wurde die Orientierung bestimmt, entweder röntgenographisch nach dem Verfahren von Schiebold und Sachs[1]) mittels Laue-Aufnahmen oder an Hand der Ätzreflexe nach dem Verfahren von Bridgman[2]). Während die erste Untersuchung an 12 Kristallen verschiedener Herkunft eine Bevorzugung der Würfelflächendiagonale als Achsenrichtung der Kristalle ergab, traten in späteren Gruppen gerade solche Lagen besonders selten auf. Diese Verschiedenheiten sind sehr auffällig und es erscheint möglich, daß das Wachstum der Kristalle von kleinen, unkontrollierbaren Einflüssen stark abhängig ist.

A. Rekristallisationsbeginn bei Kristallen und Kristallhaufwerkproben. Die Rekristallisationsfähigkeit des einzelnen Kristalls ist, wie nach den Versuchen von Polanyi und Schmid[3]) an Zinn sowie von Carpenter und Elam[4]) an Aluminium bekannt ist, wesentlich geringer als die der Kristalle in feinkristallinem Material (Haufwerk).

Wie Abb. 1 zeigt, gilt auch für Kristalle bezüglich der Temperatur beginnender Rekristallisation die gleiche Regel wie für feinkristallines Material: Je stärker die Rekkung, desto niedriger liegt diese Temperatur[5]). Und zwar verlaufen nach Abb. 1 die Kurven

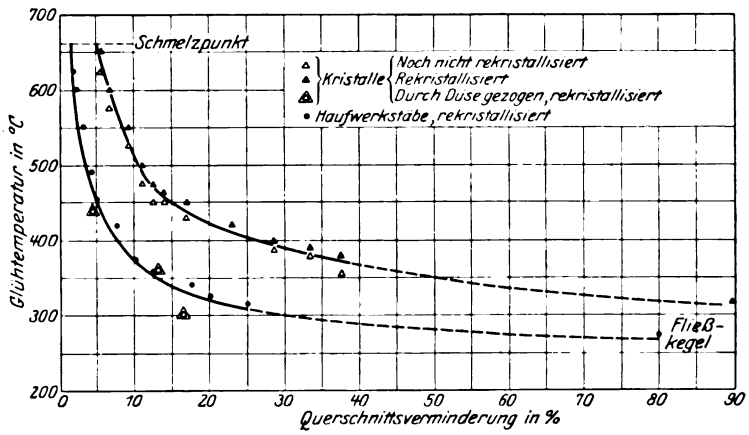


Abb. 1. Temperaturen beginnender Rekristallisation für gedehnte Kristalle und Kristallhaufwerkstäbe aus Aluminium (Glühdauer ½ Std.).

[1]) Zeitschr. f. Krist. Bd. 63, S. 34—48. 1926. [2]) Proc. Am. Acad. Arts. Sec. Bd. 60, S. 306—383. 1925.

[3]) M. Polanyi und E. Schmid: Zeitschr. f. Phys. Bd. 32, S. 684—712. 1925.

[4]) H. C. H. Carpenter und C. F. Elam: Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 107, S. 171—180. 1925.

[5]) Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß ein Stab nach dem Recken je eine halbe Stunde auf stufenweise (25—50°) steigende Temperatur gebracht wurde, bis Rekristallisation erkennbar war (nach Anätzen mit HF, HCl).

Digitized by Google

für Kristalle und Kristallhaufwerkproben sehr ähnlich und stehen sogar in einfacher Beziehung zueinander: Der Rekristallisationsbeginn liegt für einen Kristall mit bestimmter Querschnittsverminderung und einen um den dritten bis vierten Teil davon verjüngten feinkristallinen Stabe (ein Drittel bei kleinen Deformationen, ein Viertel bei großen) bei den gleichen Temperaturen[1]).

Ähnlich ist auch das Verhältnis zwischen einer mittleren Spannungs-Deformationskurve der Kristalle und den Kurven von Kristallhaufwerkproben[2]); doch ist ein solcher Vergleich vorläufig noch unsicher, da die verschiedenen Kurven wegen ihrer verschiedenen physikalischen Bedeutung nicht ohne weiteres einander gegenübergestellt werden dürfen.

Wird als Deformation, wie bei den vorliegenden Versuchen, Dehnen durch Zugbeanspruchung gewählt, so lassen sich gleichmäßige Deformationen nur bis zur Höchstlast verwirklichen, d. i. bei Kristallen je nach der Orientierung bis etwa 20—70% Dehnung (= 15—40% Querschnittsverminderung), bei Kristallhaufwerkproben bis 30 (bzw. 25)%. Um einen Anhalt für den Rekristallisationsbeginn bei hohen Deformationsgraden zu erhalten, wurden noch diejenigen Temperaturen bestimmt, bei denen die Spitze des Fließkegels zerrissener Stäbe zu rekristallisieren begann. Die dazugehörigen Deformationsbeträge wurden aus einigen Messungen für Kristalle zu 90% Querschnittsverminderung, für Kristallhaufwerkproben zu 80% angesetzt. Wie Abb. 1 zeigt, fügen sich diese Beobachtungen gut in den Verlauf der Kurven ein.

Der große Unterschied zwischen der Rekristallisationsfähigkeit einzelner Kristalle und feinkristallinen Materials besteht jedoch nur dann, wenn der Kristall frei von jeder äußeren Behinderung die Form annehmen kann, der er bei ungestörter einfacher und doppelter Gleitung zustrebt[3]). Wird dagegen ein Kristall durch eine Düse gezogen, so daß seine geometrische Gestaltsänderung annähernd die gleiche ist wie die der Kristalle im Haufwerkverbande bei Dehnung oder Ziehen durch eine Düse, so verhalten sich beide auch in jeder anderen Beziehung gleichartig. Wie ebenfalls Abb. 1 zeigt, rekristallisieren solche Kristalle bei ebenso niedrigen Temperaturen wie feinkristallines Material. Ferner erwies sich auch bei einigen Versuchen die Verfestigung in beiden Fällen als gleich groß; auch die Deformationstextur ist gleichartig und eine ganz andere als beim gedehnten Kristall[4]).

Das verschiedenartige Verhalten der freien Kristalle und der Kristalle im Verband wird also nicht durch die Anwesenheit von Korngrenzen[5]) bedingt, sondern durch den Grad der Behinderung ihres kristallographischen Verformungsbestrebens. Insbesondere kann dabei die Korngröße von sehr erheblichem Einfluß sein, weiterhin auch die Art der Deformation usw. Die geringe Übereinstimmung von Zahlenangaben über Rekristallisationstemperaturen[6]) in der Literatur wird durch diese Tatsachen verständlich.

---

[1]) Bei den Kristallen hätte nach unseren Untersuchungen als physikalische Bezugsgröße für die Verformung die kristallographische Abgleitung statt der Querschnittsverminderung zugrunde gelegt werden müssen. Doch wäre hierdurch die Darstellung der Versuche sehr viel umständlicher geworden. Außerdem fehlt für einen Vergleich mit den Kristallhaufwerkproben vorläufig noch die Vergleichsbasis. Wie Abb. 1 zeigt, ist jedenfalls auch in der gewählten Darstellung die Übereinstimmung groß genug, um die Gesetzmäßigkeit hervortreten zu lassen.

[2]) R. Karnop und G. Sachs: Zeitschr. f. Phys. Bd. 41, S. 116—139. 1927, vgl. auch H. C. H. Carpenter und C. F. Elam: a. a. O.

[3]) M. Polanyi und E. Schmid, a. a. O.

[4]) G. Sachs und E. Schiebold: Naturwiss. Bd. 13, S. 964—968. 1925. Vgl. auch die Versuche von M. Polanyi und E. Schmid: Zeitschr. f. Phys. Bd. 5, S. 580—589. 1924.

[5]) Auch im gezogenen Drahte lassen sich Korngrenzen durch Ätzen deutlich nachweisen.

[6]) E. Rassow und L. Velde: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 13, S. 557. 1921; E. Rassow: ebenda. S. 558. 1921; E. Wetzel: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Institut, Met. f. Forsch. I, S. 24—40. 1922.

Digitized by Google

B. Gefügeänderungen bei der Rekristallisation von Kristallen. Während bezüglich des Rekristallisationsbeginns verschieden orientierte Kristalle sich einer einfachen Gesetzmäßigkeit unterordnen, sind die äußeren Veränderungen der Kristalle bei der Rekristallisation sehr mannigfaltig. Sowohl das Aufzehren des verformten Kristalls durch die neuerschienenen

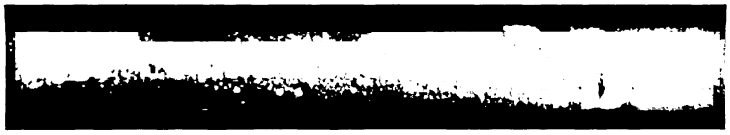


Abb. 2. „Rekristallisationskeime" in einem schwach gereckten und geglühten Aluminiumkristall (Vergr. 2,4 mal).

„Keime", als auch die Ausbildung der Gestalt und Größe der neuen Kristalle erfolgt von Fall zu Fall in verschiedenartiger Weise. Ein einheitlicher Gesichtspunkt für die Einordnung dieser Erscheinungen hat sich bisher nicht finden lassen.

In Abb. 2—11 sind einige typische Beobachtungen im Bilde wiedergegeben.

Danach lassen sich zwei Ausbildungsformen der Rekristallisation unterscheiden, die in extremen Fällen ein recht verschiedenes Aussehen zeigen. Bei einer Anzahl von Kristallen, beson-

Abb. 3. Rekristallisierter Aluminiumkristall, dessen neue Kristalle längs Gleitflächen aneinandergewachsen sind (Vergr. 1,5 mal).

Abb. 4. Gleitlinien in einem gedehnten Aluminiumkristall (Vergr. 2,6 mal).

ders solchen, die verhältnismäßig geringe Dehnungen erlitten hatten, erscheinen entsprechend Abb. 2 als erste sichtbare Zeichen der Rekristallisation einige kleine, scharf begrenzte neue Kristalle, und zwar in der Regel im gleichmäßig gedehnten Mittelteil unmittelbar am Übergang zu den Kristallenden, die von den Einspannungen oder den Stoßstellen zweier Kristalle behindert

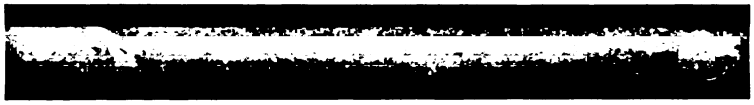


Abb. 5. Gleichorientierte Rekristallisationszonen in einem Aluminiumkristall, in Richtung der Gleitflächen gestreckt (nat. Größe).

und in der Dehnung zurückgeblieben sind. Bei weiterer Rekristallisation bilden sich dann mehrere Kristalle, die den ganzen Querschnitt einnehmen. Die neuen Korngrenzen folgen, wie Abb. 3 zeigt, ungefähr früheren Gleitflächen (Abb. 4). Bisweilen läßt sich, wie in Abb. 5, diese Einstellung schon erkennen, wenn an verschiedenen Stellen des Kristalls gleichorientierte „Keime" entstehen. Da in solchen Fällen stets nur parallele Begrenzungsflächen auftreten, dürfte diese

Digitized by Google

Form der Rekristallisation bei Dehnungen infolge von Gleitbewegungen auf einem einzigen Gleitsystem entstehen, d. h. also im ersten Stadium der Dehnung[1]).

Nach hohen Dehnungen bilden sich dagegen zunächst, wie Abb. 6 und 7 erkennen lassen, unregelmäßig begrenzte rekristallisierte Bereiche. Verschiedentlich entstand auch auf jeder

Abb. 6. Rekristallisationsbereiche in einem um 40 Proz. gereckten und bei 400° geglühten Aluminiumkristall (Vergr. 1,6 mal).

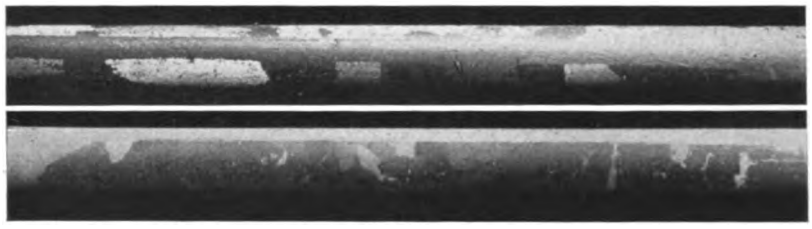


Abb. 7. Aluminiumkristalle mit rekristallisierten Längszonen. (Vergr. 1,6 mal).

Abb. 8. Zerfetzte Kristalle eines um 60 Proz. gereckten und bei 375° geglühten Aluminiumkristalls (Vergr. 2,0 mal).

Abb. 9. Der gleiche Kristall wie in Abb. 8, bei 500° geglüht (Vergr. 2,0 mal).

Abb. 10. Zerfetzte Kristalle eines um 63 Proz. gereckten und bei 360° geglühten Aluminiumkristalls (Vergr. 2,0 mal).

Abb. 11. Der gleiche Kristall wie in Abb. 10, bei 635° geglüht (Vergr. 2,0 mal).

Breitseite des gedehnten Bandes eine Längszone mit zahlreichen zerfetzten Kristallen. Bei weiterer Rekristallisation wachsen sie dann über den ganzen Querschnitt hinweg, wobei sie zunächst zerfetzt bleiben (Abb. 8 und 10) und die Korngrenzen erst bei Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt scharf und glatt werden (Abb. 9 und 11). Die Kristalle fallen hierbei auch

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam: Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 102, S. 643—667. 1923; Bd. 108, S. 28—51. 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs: Zeitschr. f. Phys. Bd. 41, S. 103—115, 1927; R. Karnop und G. Sachs: ebenda, Bd. 41, S. 116—133. 1927.

Digitized by Google

nach verhältnismäßig geringen Reckungen wesentlich kleiner aus als im ersten Falle. Ein solches Gefüge kommt offenbar dann zustande, wenn die Dehnung durch gleichzeitiges Gleiten auf zwei Gleitsystemen entstanden ist. Man vergleiche etwa den gleichmäßig gedehnten Teil und den Fließkegel in Abb. 3 und 4.

Die Ausbildung des Rekristallisationsgefüges ist also von der Art der vorangegangenen Verformung abhängig. Je einfacher der Deformationsvorgang, desto sauberer und gleichmäßiger fällt anscheinend auch das neuentstandene Korn aus.

Bei Rekristallisation dicht unter dem Schmelzpunkt konnte mehrfach, wie aus Abb. 12 erkennbar, eine Reliefbildung an den Korngrenzen beobachtet werden. Dieser Vorgang hat aber wahrscheinlich nichts mit der Rekristallisation zu tun, sondern dürfte den Beginn des Schmelzvorganges anzeigen, der sich häufig entsprechend Abb. 13 in einem Abschieben in den Korngrenzen äußert.

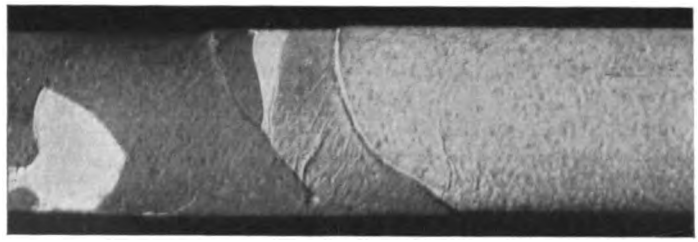


Abb. 12. Unmittelbar unter dem Schmelzpunkt rekristallisierter Aluminiumkristall mit Reliefbildung (Vergr. 5,4 mal).

C. Rekristallisationsvermögen und Recktemperatur. Der Einfluß der Temperatur, bei der die Reckung vorgenommen wird, auf den Rekristallisationsbeginn ist bisher nicht

Abb. 13. Angeschmolzenes Kristallstäbchen aus Aluminium (Vergr. 1,4 mal).

systematisch untersucht, ja kaum in Erwägung gezogen worden. Manche Forscher glauben sogar, die bei einer Temperatur gefundenen zahlenmäßigen Ergebnisse ohne weiteres auch auf eine andere Temperatur übertragen zu dürfen.

Es wird daher in der Regel angenommen, daß während des Dehnens bei Temperaturen, die oberhalb des Rekristallisationsbeginns (nach Verformungen bei Raumtemperatur) liegen, schon Rekristallisation eintritt. Es ergibt sich daraus zwanglos die übliche Trennung zwischen einem Bereich der Kaltverformung und einem solchen der Warmverformung. Versuche an Zinnkristallen[1]) sowie an Kupfer und Eisen bestätigten[2]) diese Anschauung. Ein zahlenmäßiger Vergleich der Verhältnisse bei verschiedenen Recktemperaturen ist jedoch bisher nicht versucht worden.

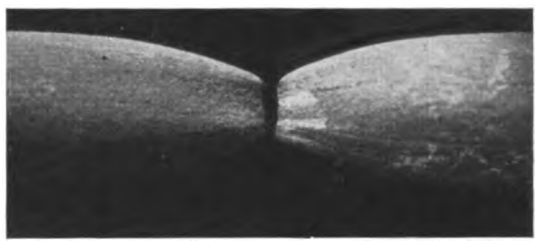


Abb. 14. Bei 550° zerrissener Aluminiumkristall, mit rekristallisierter Fließkegelspitze (Vergr. 4,2 mal).

Die Versuche an Aluminiumkristallen[3]) ergaben nun, daß oberhalb 400° zerrissene Kristalle entsprechend Abb. 14 nur in der äußersten Spitze des Fließkegels rekristallisierten. Eine

[1]) M. Polanyi und E. Schmid: a. a. O.

[2]) H. Hanemann: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 17, S. 316—319. 1925.

[3]) Die Versuche sind mit Hilfe eines kleinen, für diesen Zweck gebauten Chromnickeldrahtofens auf einer Zerreißmaschine von L. Schopper, Leipzig, bis 200 kg Höchstlast durchgeführt worden. Herrn L. Schopper sei auch an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung der Maschine, sowie der Lippeschen Draht-, Nagel- und Schraubenfabrik, Berlin, für die Schenkung des Chromnickeldrahtes gedankt. Die Dauer der Versuche war im Durchschnitt $^1/_4$ Stunde.

Digitized by Google

durchgängige Rekristallisation zerrissener Aluminiumkristalle während des Versuches tritt überhaupt nicht ein. Eine Unterscheidung zwischen Warmverformung und Kaltverformung ist hier demnach auf Grund der Rekristallisation unmöglich.

Der Fließkegel warmzerrissener Kristalle rekristallisiert nach Abb. 14 nur bis zu einer Stelle, an der die örtliche Dehnung des Materials sehr viel größer ist als nach Abb. 1 die Dehnung solcher Kristalle, die nach Recken bei Raumtemperatur oberhalb 400° rekristallisieren. Die bei 550° und höher zerrissenen Kristalle rekristallisieren sogar bis zum Schmelzpunkt nur zu einem kleinen Teil des Fließkegels.

Werden die warmzerrissenen Kristalle bei höheren Temperaturen geglüht, so rekristallisieren die stets (infolge des unvermeidlichen Temperaturgefälles) konischen Kristalle (vgl. Abb. 16) ein weiteres Stück[1]). Wie Abb. 15 zeigt, ist aber die örtliche Deformation (Querschnittsverminderung), die bei einer bestimmten Glühtemperatur zur Rekristallisation führt, um so größer, je höher die Recktemperatur ist. Das Rekristallisationsvermögen von gedehnten Aluminiumkristallen ist also um so geringer, je höher die Recktemperatur ist.

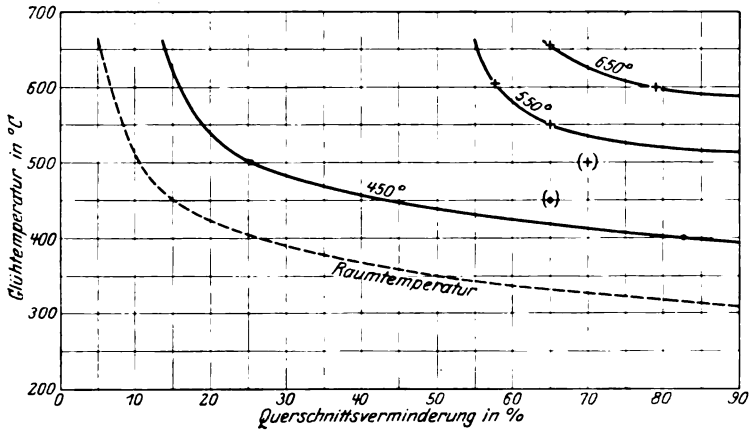
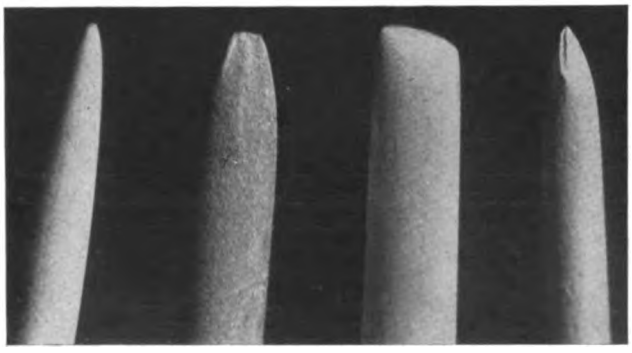


Abb. 15. Temperaturen beginnender Rekristallisation bei verschiedenen Temperaturen gedehnter Kristalle (Glühdauer ½ Std.).

Aus Abb. 15 kann auch trotz des geringen Umfanges des Versuchsmaterials entnommen werden, daß die Rekristallisationsfähigkeit besonders stark im Temperaturintervall zwischen 450 und 550° abnimmt, also im Hauptbereich der Rekristallisation bei gewöhnlicher Temperatur deformierter Kristalle. Die bei 550° gedehnten Kristalle weichen in ihrem Verhalten von den bei 650° weniger ab als von den bei 450° gedehnten. Bei Temperaturen unter 400° ist der Einfluß der Temperatur gering.



450° bis 650° Raumtemperatur bis 350°

Abb. 16. Fließkegel von Aluminiumkristallen bei verschiedenen Temperaturen (Vergr. 2,4 mal).

Der Fließkegel verjüngte sich bei höherer Temperatur, wie Abb. 16 zeigt, zu einer Schneide oder Spitze, während bei Temperaturen bis 350° die charakteristische doppelte Schneide entsteht. Die völlige Verjüngung tritt nur bei gleichzeitiger Rekristallisation auf, doch ergibt die Beteiligung mehrerer Kristalle noch keine Erklärung hierfür, da bei Raumtemperatur und mehreren Kristallen im Querschnitt der Fließkegel sich deutlich aus denen mehrerer Kristalle zusammensetzt (Abb. 17). Vielmehr wird wohl eine

[1]) Gemessen wurde der Querschnitt an derjenigen Stelle, bis zu der die Kristallisation gerade noch fortgeschritten war. Die Ergebnisse der Versuche waren ungleichmäßig. Doch ist der Einfluß der Temperatur in Abb. 15 klar zu erkennen, so daß auf genauere Versuche verzichtet werden konnte.

Digitized by Google

mehrfach wiederholte Rekristallisation zur Erklärung der Schneidenbildung mit herangezogen werden müssen.

D. Der Verformungsmechanismus bei höheren Temperature. Das Aussehen der warm zerrissenen Kristalle weicht, wie Abb. 16 zeigt, besonders noch darin von den bei Temperaturen bis 350° zerrissenen ab, daß auch im schwach gedehnten Teil alle Querschnittsrichtungen sich erheblich verkleinert haben. Es lassen sich dabei aber deutlich zwei Gruppen unterscheiden: Kristalle mit nahezu elliptischem und solche mit fast rundem Querschnitt, und zwar ist nach Abb. 18[1]) die Querschnittsform durch die kristallographische Lage der Kristallachsen bestimmt. Alle Kristalle, deren Achse einen kleinen Winkel mit einer Würfeldiagonalen [111] einschließt, zerrissen mit nahezu rundem Querschnitt, während Kristalle mit anderen Orientierungen einen mehr elliptischen Querschnitt annahmen. Bei einem Vorversuch mit starkem Temperaturgefälle zeigte es sich übrigens, daß in der ersten Gruppe bei Temperatursteigerung sich die Querschnittsgestalt ziemlich unvermittelt bei einer nicht näher festgestellten Temperatur änderte.

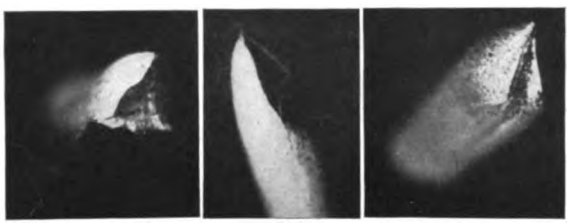


Abb. 17. Fließkegel von Aluminiumkristallen mit mehreren Kristallen im Querschnitt (Vergr. 5 mal).

Aus einigen Röntgenaufnahmen (Abb. 19) nach dem Drehkristallverfahren (mit der Stabachse als Drehachse) geht hervor, daß die Kristallachse bei Fließkegeln mit rundem Querschnitt nahezu parallel einer Würfeldiagonalen steht (Abb. 19a), bei solchen mit elliptischem Querschnitt dagegen in die Richtung einer Würfelkante fällt (Abb. 19b). Der Dehnungsvorgang geht also bei höherer Temperatur wesentlich anders vor sich als bei Raumtemperatur, wo die Endlage der Stabachse stets eine [112]-Richtung ist[2]).

Die systematische Abhängigkeit von der Orientierung zeigt, daß auch bei Warmreckung kristallographische Gesetzmäßigkeiten ausschlaggebend sind. Vielfach traten auch wie beim Kristall der Abb. 20 sehr deutlich Gleitlinien auf.

Die Querschnittsausbildung erklärt sich zwanglos dadurch, daß offenbar bei höheren Temperaturen mehrere Gleitsysteme gleichzeitig wirksam sind. Die mechanische Bevorzugung der günstig gelegenen Gleitsysteme ist also geringer als bei Raumtemperatur[3]), wahrscheinlich infolge der Geschwindigkeitsabhängigkeit des Gleitwiderstandes, die bei höheren Temperaturen erheblich sein dürfte. Ob die wirksamen Gleitsysteme die gleichen sind wie bei Raumtemperatur (Gleitfläche: Oktaederfläche; Gleitrichtung: Würfelflächendiagonale), wurde nicht untersucht.

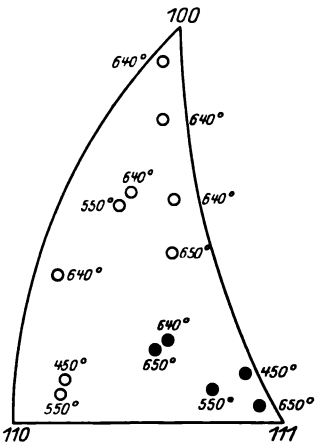


Abb. 18. Abhängigkeit der Fließkegelgestalt von der Orientierung bei Warmzerreißversuchen. (Die Zahlen geben die Versuchstemperatur an).
● Runde Fließkegel.
○ Fließkegel m. elliptischem Querschnitt.

Neben der Rekristallisation ist die Veränderung der mechanischen Eigenschaften, die „Entfestigung" die auffälligste, mit dem Glühen deformierter und verfestigter Metalle verbundene

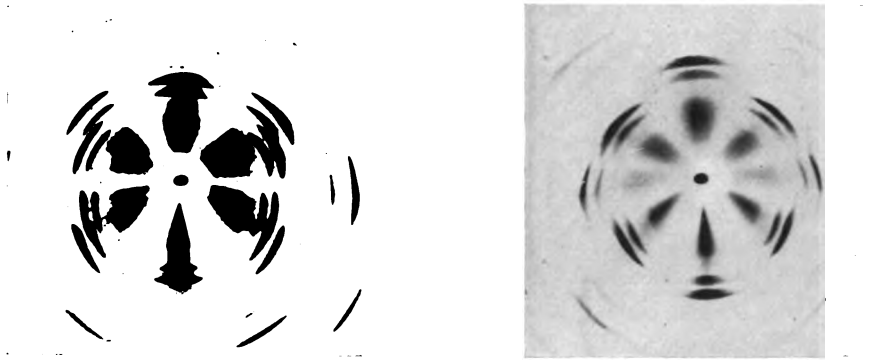
[1]) Abb. 18 stellt die ebene Projektion eines sphärischen Dreiecks dar. Hierin bedeuten die leeren und vollen Kreise Ausstichpunkte der Kristallachsen aus einer dem Kristallgitter umschriebenen „Polkugel", wobei die drei Kristallrichtungen [100], [110], [111] in den Eckpunkten des sphärischen Dreiecks ausstechen.

[2]) G. J. Taylor und C. F. Elam: a. a. O.

[3]) Frhr. v. Göler und G. Sachs: a. a. O.; R. Karnop und G. Sachs: a. a. O.

Digitized by Google

Erscheinung. Nach zahlreichen bisherigen Untersuchungen kann eine solche Entfestigung weitgehend ohne nachweisbare Gefügeänderungen stattfinden, sowohl beim einzelnen Kristall als auch bei Kristallhaufwerken.



a) Runder Fließkegel: Drehachse = [111].

b) Fließkegel mit elliptischem Querschnitt: Drehachse = [100].

Abb. 19. Drehaufnahmen von Fließkegeln warm zerrissener Kristalle. (Strahlung: Mo—K_α und K_β. Lilienfeldröhre 70 kV, 7 mA.)

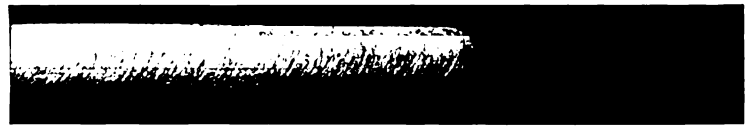


Abb. 20. Gleitlinien auf einem warm zerissenen Aluminiumkristall (Vergr. 2,6 mal).

Die durch Abb. 21—25 veranschaulichten Versuche an Aluminiumkristallen zeigen, daß auch hier kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaftsänderungen und der Rekristallisation feststellbar ist. Aus den Dehnungskurven (Abb. 21) von Kristallen, die um etwa 15% gedehnt und dann bei verschiedenen Temperaturen $^1/_2$ Stunde geglüht wurden, ergibt sich schon bei 400° eine starke Entfestigung. Die Laue-Aufnahmen (Abb. 22—25) lassen dagegen bei 400° noch keinerlei nachweisbare Veränderung des Gefüges erkennen. Die durch die Deformation verzerrten Interferenzflecken in Abb. 22 („Asterismus") haben weder ihre Gestalt im Sinne einer Ausglättung des Gitters, noch ihre Intensität merklich geändert[1]). Erst nach dem Glühen auf 600° ist vollständige Rekristallisation eingetreten, die sich in der Laue-Aufnahme durch das Auftreten scharf begrenzter Flecken als Kennzeichen eines ungestörten Gitters äußert. Ähnliche Beobachtungen können beim Übergang von gerecktem Kupferblech in einzelne Kupferkristalle gemacht werden[2]).

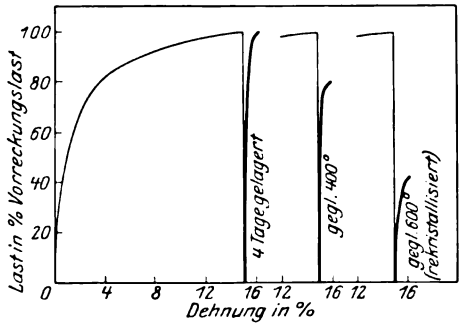


Abb. 21. Entfestigung von Aluminiumkristallen durch Glühen (Last-Dehnungskurven).

[1]) Kleine Unterschiede in den Aufnahmen können auf abweichende Lage des Präparates zum Röntgenstrahl zurückgeführt werden.

[2]) Es wurde versucht, auf ähnliche Weise wie Aluminiumkristalle, aus Kupferblech Kupferkristalle herzustellen. Zu den Versuchen wurde ein bei 600° geglühtes Blech aus Elektrolytkupfer benutzt, in dem die Kristalle, wie den Abb. 29 und 32 entnommen werden kann, nahezu gleichorientiert lagen. Eine Würfelkante aller Kristalle lag fast parallel der Walzrichtung, eine Würfelebene in der Walzebene. Um den für die Erzeugung von Kristallen günstigen („kritischen") Reckgrad festzustellen, wurden eine größere Zahl von Stäbchen um 0,2—5% gedehnt und bei verschiedenen Temperaturen 1 Stunde geglüht. Wie die Abhängigkeit der Temperatur beginnender Rekristallisation vom Deformationsgrad in Abb. 26 zeigt, rekristallisiert solches Material oberhalb 850°, auch wenn es nur ganz geringfügig gereckt wird. Ungedehntes Material rekristallisiert dagegen

Digitized by Google

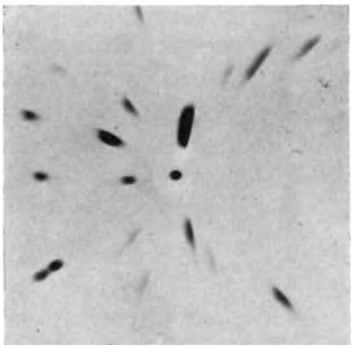


Abb. 22. Laueaufnahme eines um 15 Proz. gedehnten Aluminiumkristalls.

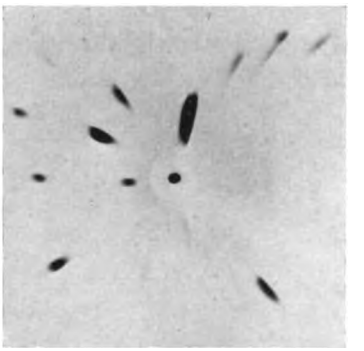


Abb. 23. Laueaufnahme des gleichen Kristalls wie in Abb. 22, nach dem Glühen bei 400°.

Abb. 24. Laueaufnahme eines um 15 Proz. gedehnten Aluminiumkristalls.

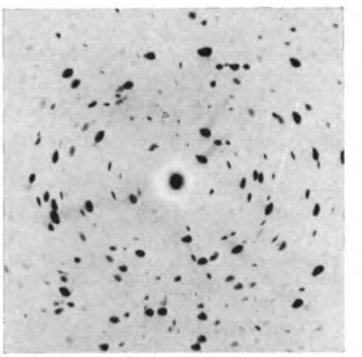


Abb. 25. Laueaufnahme des gleichen Kristallstäbchens wie in Abb. 24 nach dem Glühen bei 600°.

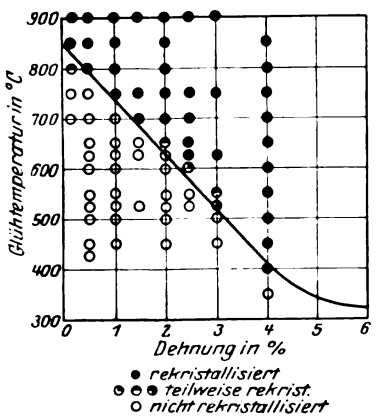


Abb. 26. Rekristallisationstemperaturen von schwach gerecktem Kupfer (Glühdauer 1 Std.).

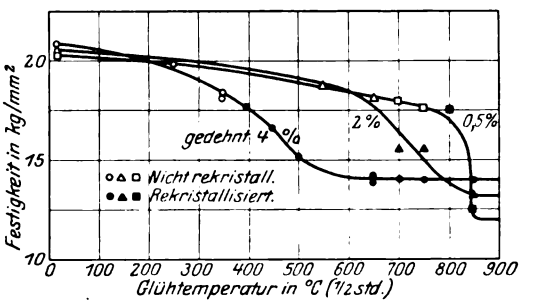


Abb. 27. Festigkeit schwach gedehnter Stäbchen aus Kupferblech nach dem Glühen bei verschiedenen Temperaturen.

nicht. Die weitgehenden Schlüsse auf den Mechanismus der Rekristallisation, die Carpenter und Elam [H. C. H. Carpenter und C. F. Elam: Journ. Inst. Met. (II) Bd. 24, S. 83—154. 1920; (I) Bd. 25, S. 259 bis 307. 1921] an das Auftreten eines „kritischen" Mindeststreckgrades beim Aluminium (vgl. Abb. 1) knüpften, sind also mindestens nicht allgemeingültig. Der kritische Reckgrad bei Eisen beruht wahrscheinlich nur auf dem frühzeitigen Einsetzen der α—γ-Umwandlung; und bei Aluminium dürfte eine allgemeine Reaktionsträgheit mit seiner hohen „korrespondierenden" Temperatur zusammenhängen. Die beim Glühen entstandenen Kupferkristalle waren nicht sauber, sondern stets von zahlreichen Zwillingsstreifen durchsetzt. Bei großen Kristallen, die den ganzen Querschnitt einnahmen, trat meist nur ein System von Zwillingslamellen auf, die entweder kurze Stücke bildeten oder durch den Querschnitt durchgingen. Nach Dehnungen über 1% entstanden kleinere Kristalle mit mehreren Systemen von Zwillingsstreifen. Eine besonders zerfetzte Zwillingsbildung konnte auch nach Härteeindrücken beobachtet werden. Laueaufnahmen von Kupferkristallen (Abb. 30, 31, 33 und 34) zeigen in der Regel viel zerfetztere Flecken als Aufnahmen von Aluminiumkristallen (Abb. 25), was als Zeichen von Störungen im regelmäßigen Gitterbau angesehen werden kann.

Digitized by Google

Während die Festigkeit und Dehnung sich beim Glühen mit steigender Temperatur entsprechend Abb. 27 und 28 stetig im Sinne der Entfestigung ändern, läßt sich eine Rekristallisation sowohl nach den Ätzbildern als auch nach den Laue-Aufnahmen (Abb. 20—34) erst nach starken Änderungen der mechanischen Eigenschaften nachweisen.

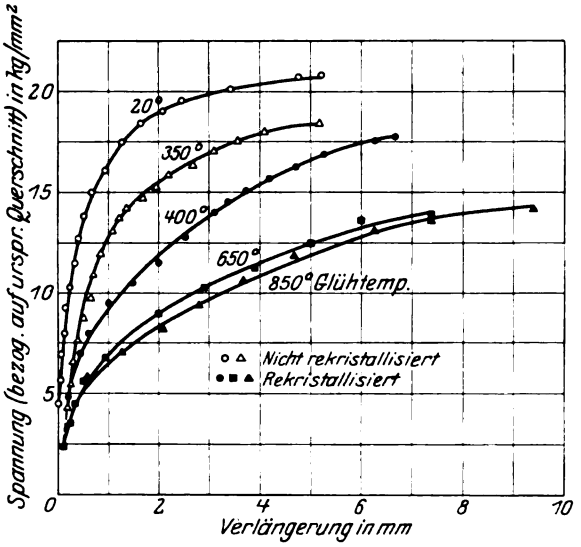


Abb. 28. Zugkurven um 4 Proz. gedehnter und bei verschiedenen Temperaturen (1/4 Std.) geglühter Stäbchen aus Kupferblech.

Es fragt sich, ob aus diesen Versuchen der bedeutsame Schluß gezogen werden kann, daß die Keimbildung der Rekristallisation wesentlich später einsetzt als die mechanische Entfestigung. Es wäre nämlich denkbar, daß die Keime zunächst so klein sind, daß sie mikrographisch und röntgenographisch nicht nachweisbar sind. Es können jedoch bei den vorliegenden Versuchen unmöglich soviel Keime entstanden sein, daß der Entfestigungseffekt dadurch quantitativ erklärt wird und sich trotzdem der Feststellung entziehen. Denn da der Endzustand in den beiden Versuchsreihen aus wenigen Kristallen besteht, müßten sich im Röntgenbild auch schon zahlreiche, parallel orientierte Keime von je einigen tausend Atomen durch das Auftreten neuer Laue-

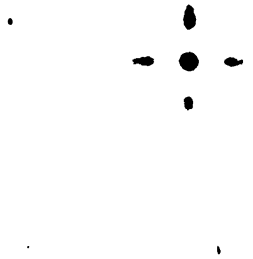


Abb. 29. 1 Proz. gedehnt; geglüht 700°, 1 Std.

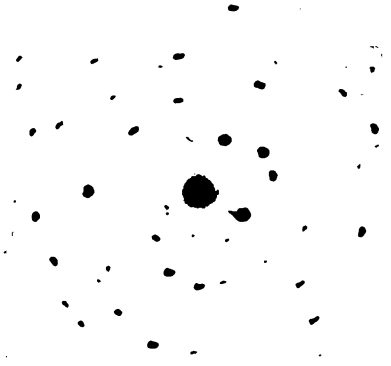


Abb. 30. 1 Proz. gedehnt; geglüht 800°, 1 Std.

Abb. 31. 1 Proz. gedehnt; geglüht 850°, 1 Std.

Abb. 32. 4 Proz. gedehnt; geglüht 350°, 1 Std.

Digitized by Google

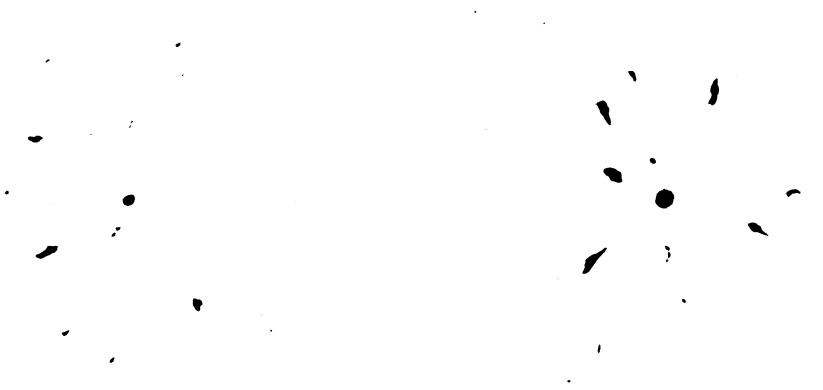


Abb. 33. 4 Proz. gedehnt; geglüht 400°, 1 Std. Abb. 34. 4 Proz. gedehnt; geglüht 850°. 1 Std.
Abb. 29 bis 34. Laueaufnahmen schwach gedehnter und bei verschiedenen Temperaturen geglühter Kupferstreifen.

Flecken äußern. Mindestens müßte dann aber mit der Entfestigung eine starke Verringerung der Intensitäten im Vergleich zu Aufnahmen deformierter Kristalle eintreten. Beides ist, wie besonders Abb. 22 und 23 zeigen, nicht der Fall.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei für die Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt.

Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen.

I. Geometrische Grundlagen.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs[1]).

Aus den Versuchen von Taylor, Elam und ihren Mitarbeitern[2]) ist das Verhalten von Aluminiumkristallen beim homogenen einachsigen Spannungszustand bekannt. Ein solcher liegt beim Zugversuch vor Beginn der örtlichen Einschnürung und beim Druckversuch bei Schmierung der Druckflächen vor. Der Kristall verformt sich hierbei durch Gleiten an einer {111}-Fläche in einer [110]-Richtung. Und zwar wird diejenige Kombination von Gleitflächen und Gleitrichtungen wirksam, für die die Komponente der Schubspannung in der betreffenden Gleitfläche nach der Gleitrichtung den größten Wert annimmt. Falls der Kristall in eine solche Lage kommt, daß zwei Gleitflächen und Richtungen in diesen Flächen symmetrisch zur Zugrichtung liegen, falls also für beide die wirksame Schubspannungskomponente den größtmöglichen Wert erlangt, so tritt doppelte Gleitung ein.

Nach diesen Versuchen hat man es offenbar mit einer „kristallgeometrischen Lagenänderung[3])“ zu tun. Einer Berechnung kann also folgende Vorstellung zugrunde gelegt werden: Der Kristall gleitet in kristallographischen Richtungen und Flächen. Die Abstände wirksamer Gleitflächen sind klein gegenüber den äußeren Abmessungen des Kristalls. Das Gleiten erfolgt in kleinen Stufen, derart, daß die Raumgitterpunkte immer wieder von (anderen) Atomen besetzt sind. Ferner wird vorausgesetzt, daß das Volumen erhalten bleibt. Der Vorgang darf dann makroskopisch als räumlich und zeitlich stetig betrachtet werden und kann mit einfachen rechnerischen Hilfsmitteln erfaßt werden.

---

[1]) Original: Zeitschr. f. Phys. Bd. 41, S. 103—115. 1927.

[2]) G. J. Taylor und C. F. Elam: Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 102, S. 643—667. 1923; (A) Bd. 108, S. 28—51. 1925. G. J. Taylor und W. S. Farren: ebenda (A) Bd. 111, S. 529—551. 1926.

[3]) E. Schiebold: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 16, S. 417—425, 462—481. 1924.

Digitized by Google

A. Kinematik des einfachen Gleitens. Legt man in den Kristall ein Koordinatensystem, derart, daß seine Achsen immer die gleiche Lage zu den Kristallachsen haben, so wird durch die Deformation dieses Koordinatensystem eine Drehung gegenüber der Zugrichtung erfahren und die materiellen Punkte werden ihren Ort im Koordinatensystem ändern. Die Drehung kann man auch umgekehrt als eine Drehung der Zugrichtung gegen das Koordinatensystem auffassen[1]). Verbindet man eine Polkugel fest mit dem Koordinatensystem, so kann man die Bewegung des Durchstoßpunktes der Zugrichtung bzw. der Achse des Zerreißstabes gegenüber den Kristall- und Koordinatenachsen durch stereographische Projektion der Lagenkugel veranschaulichen.

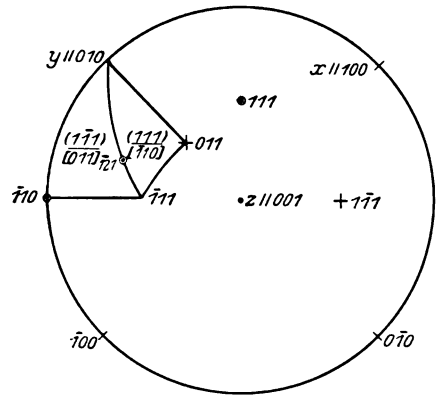


Abb. 2. Gleitsysteme und Koordinatensystem zur Ableitung der Gleichungen für doppelte Gleitung.

Im kubischen System sind alle möglichen Lagen des Zerreißstabes durch die Punkte eines sphärischen Dreiecks mit drei benachbarten Eckpunkten je eines Flächenpols von $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ gegeben (vgl. Abb. 2). Nach den Berechnungen von Taylor und Elam tritt innerhalb eines solchen Dreiecks die gleiche Kombination Gleitrichtung und Gleitfläche in Wirksamkeit.

Für die Untersuchung des einfachen Gleitvorganges legen wir ein Koordinatensystem so, daß die ξ-Achse parallel zur Gleitflächennormale, die η-Achse parallel zur Gleitrichtung und die ζ-Achse senkrecht zu beiden verläuft. Sind ξ_0, η_0, ζ_0 die Koordinaten eines materiellen Punktes vor der Verformung und ξ, η, ζ nach der Verformung, so entnehmen wir Abb. 1 sofort die drei Transformationsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \xi_0, \\ \eta &= t\,\xi_0 + \eta, \\ \zeta &= \zeta_0. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dabei hat die „Abgleitung" t die physikalische Bedeutung der gegenseitigen Verschiebung zweier Gleitflächen vom Abstand 1. Legen wir den Zerreißstab mit einem Ende stets in den Anfangspunkt des Koordinatensystems, mit dem anderen Ende nach $\{\xi_0\,\eta_0\,\zeta_0\}$ bzw. $\{\xi\,\eta\,\zeta\}$ und bezeichnen mit l_0 bzw. l seine Länge, mit f_0 bzw. f seinen Querschnitt und mit φ_0, ϱ_0, ψ_0 bzw. φ, ϱ, ψ seine Richtungswinkel vor bzw. nach der Verformung, so gehen die Gleichungen (1) über in:

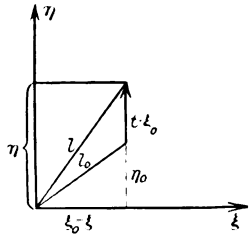


Abb. 1. Zur Ableitung der Gleichungen für einfache Gleitung. (Schematische Darstellung in der ξ-η-Ebene.)

$$l\cos\varphi = l_0\cos\varphi_0, \tag{2}$$

$$l\cos\varrho = t\cdot l_0\cos\varphi_0 + l_0\cos\varrho_0 \tag{3}$$

$$l\cos\psi = l_0\cos\psi_0. \tag{4}$$

(2) und (4) ergeben quadriert und addiert:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sin\varrho_0}{\sin\varrho} = \frac{f_0}{f}\,^{2}). \tag{5}$$

Aus (2) und (5) folgt:

$$\frac{\sin\varrho}{\cos\varphi} = \frac{\sin\varrho_0}{\cos\varphi_0} = \text{const}\,; \tag{6}$$

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam: a. a. O.; H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid: Zeitschr. f. Phys. Bd. 12, S. 58—116. 1922.

[2]) $\frac{l}{l_0} = \frac{f_0}{f}$ folgt aus der Erhaltung des Volumens.

Digitized by Google

das ist gleichbedeutend mit der aus (1) folgenden, in Koordinaten ausgedrückten Beziehung:

$$\frac{\xi}{\zeta} = \frac{\xi_0}{\zeta_0} = \text{const}, \tag{6a}$$

d. h. der Stab bewegt sich immer in der durch Anfangslage und Gleitrichtung (d. i. η-Achse) bestimmten Ebene (auf der Polkugel, Abb. 2, also auf einem Großkreis durch die Gleitrichtung und die Stabachse).

Ferner ergibt sich in Abhängigkeit von Anfangs- und Endlage die Abgleitung aus (3) und (5) zu:

$$t = \frac{\sin \varrho_0}{\cos \varphi_0} (\operatorname{ctg} \varrho - \operatorname{ctg} \varrho_0) \tag{7}$$

oder mit Berücksichtigung von (6)

$$t = \frac{\cos \varrho}{\cos \varphi} - \frac{\cos \varrho_0}{\cos \varphi_0}. \tag{7a}$$

Die durch die Gleichungen (5) und (6) bzw. (6a) ausgedrückten Ergebnisse sind bereits in den grundlegenden Arbeiten von Mark, Polanyi und Schmid[1]), sowie von Taylor und Elam[2]) auf anderem Wege abgeleitet.

B. Doppelte Gleitung. Bei Lagen der Stabachse auf einer Grenze 111—100 zweier sphärischer Dreiecke 111, 110, 100 sind zwei Gleitbewegungen gleichberechtigt, was zu „doppelter Gleitung" führt. Zur Betrachtung der doppelten Gleitung nehmen wir beispielsweise an (Abb. 2), daß der Durchstoßpunkt der Stabachse auf der Grenzlinie 111—010 der gezeichneten beiden Dreiecke liegt, so daß die beiden wirksamen Kombinationen Gleitfläche, Gleitrichtung $\frac{(111)}{[0\bar{1}1]}$ und $\frac{(111)}{[\bar{1}10]}$ sind. Für beide einfache Gleitungen gelten Gleichungen entsprechend (1) in verschiedenen Koordinatensystemen. Wir transformieren beide auf ein Koordinatensystem, dessen Achsen x, y, z parallel den Würfelachsen [100], [010], [001] liegen. Damit lauten die Gleichungen für die Gleitung nach $\frac{(111)}{[0\bar{1}1]}$:

$$\left.\begin{aligned} x &= x_0, \\ y &= y_0 + \frac{t_1}{\sqrt{6}} (x_0 - y_0 + z_0), \\ z &= z_0 - \frac{t_1}{\sqrt{6}} (x_0 - y_0 + z_0) \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

und für die Gleitung nach $\frac{(111)}{[\bar{1}10]}$:

$$\left.\begin{aligned} x &= x_0 - \frac{t_2}{\sqrt{6}} (x_0 + y_0 + z_0), \\ y &= y_0 + \frac{t_2}{\sqrt{6}} (x_0 + y_0 + z_0), \\ z &= z_0. \end{aligned}\right\} \tag{8b}$$

Es ist anzunehmen, daß bei der doppelten Gleitung ein Punkt $\{x_0, y_0, z_0\}$ gleichzeitig, d. h. ohne bevorzugte Reihenfolge, die Transformationen (8a) und (8b) durchmacht. Dem können

---

[1]) $\frac{l}{l_0} = \frac{f_0}{f}$ folgt aus der Erhaltung des Volumens.

[2]) A. a. O.

Digitized by Google

wir aber nur entsprechen, wenn wir auf einmal nur sehr kleine Abgleitungen dt_1 und dt_2 zulassen. Dann unterscheiden sich auch die Anfangs- und Endkoordinaten nur um kleine Beträge dx, dy und dz, und es ergeben sich als Transformationsgleichungen für eine sehr kleine Gleitung dt_1 plus einer sehr kleinen Gleitung dt_2 die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} dx &= -\frac{dt_2}{\sqrt{6}}\cdot(x+y+z), \\ dy &= \frac{dt_2}{\sqrt{6}}\cdot(x+y+z)+\frac{dt_1}{\sqrt{6}}(x-y+z), \\ dz &= \frac{dt_1}{\sqrt{6}}\cdot(x-y+z). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die endliche Gleitung setzt sich zusammen aus einer Reihe derartiger Transformationen, durchgeführt an den laufenden Koordinaten des Punktes. Daher ist der Index 0 in Gleichung (9) fortgelassen. Nun ist zu berücksichtigen, daß doppelte Gleitung nur auf der Linie 111—010 (Abb. 2) eintritt[1]), d. h. wenn sich die Stabachse in der (101)-Ebene bewegt. Deren Gleichung lautet:

$$x+z=0. \tag{10}$$

Da die Stabachse bei der doppelten Gleitung in dieser Ebene bleiben soll, muß auch gelten:

$$x+dx+z+dz=0. \tag{11}$$

Wenn wir die erste und letzte Gleichung (9) addieren, sowie (10) und (11) benutzen, so folgt daraus:

$$dt_1+dt_2=0, \tag{12}$$

d. h. die beiden Abgleitungen müssen, vom Vorzeichen abgesehen, gleich groß sein.

Mit (10) und (12) gehen dann die Gleichungen (9) über in:

$$dx=-\frac{dt}{\sqrt{6}}\cdot y, \tag{13}$$

$$dy=+\sqrt{\frac{2}{3}}\cdot dt\cdot y, \tag{14}$$

$$dz=-dx. \tag{15}$$

Gleichung (14) können wir ohne weiteres integrieren. Berücksichtigen wir, daß dt nur die Abgleitung nach einer Richtung ist, so wird die Gesamtabgleitung t^* nach beiden Gleitrichtungen:

$$t^*=2\int dt=\sqrt{6}\,ln\frac{y}{y_0}=\sqrt{6}\,ln\left(\frac{l}{l_0}\cdot\frac{\cos\beta}{\cos\beta_0}\right)^{2)}. \tag{16}$$

dabei ist β der Winkel zwischen Stabachse und y-Achse = [010]. Damit ist die Abgleitung auf die Dehnung und die Orientierung zurückgeführt.

Nach (10) wird die Stablänge:

$$l^2=2x^2+y^2, \tag{17}$$

und

$$l\,dl=2x\,dx+y\,dy.$$

---

[1]) Die von Taylor und Elam beobachteten Abweichungen sind nicht berücksichtigt.

[2]) Diese Gleichung erinnert auffallend an den von P. Ludwik (Elemente der Technologischen Mechanik. Berlin 1908) abgeleiteten Zusammenhang zwischen „spezifischer Schiebung" und „effektiver Dehnung".

Digitized by Google

Nach (13) und (14) ist $dx = -\frac{1}{2}dy$. Wir dividieren ferner durch l^2 und haben:

$$\frac{dl}{l} = \left(-\frac{x}{l} + \frac{y}{l}\right)\frac{dy}{l} = \left(-\frac{x}{l} + \frac{y}{l}\right)\left[d\left(\frac{y}{l}\right) + \frac{y}{l}\frac{dl}{l}\right].$$

α, β, γ bezeichnen die Richtungskosinusse der Stabachse gegen die Würfelachsen, zwischen denen nach (17) gilt:

$$2\cos^2\alpha + \cos^2\beta = 1.$$

Nach Umformung wird damit schließlich:

$$\frac{dl}{l} = \frac{\sin\beta\left(\cos\beta - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\right)}{\left(\cos\beta - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta\right)\cos\beta - 1} \cdot d\beta.$$

Wir setzen:

$$\beta + \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\sqrt{2}} = \beta + 35^0\,16' = \varepsilon. \tag{18}$$

Damit wird nach einiger Umformung:

$$\frac{dl}{l} = -\operatorname{ctg}\varepsilon\, d\varepsilon = -\operatorname{ctg}(\beta + 35^0\,16')\, d\beta, \tag{19}$$

oder integriert:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sin\varepsilon_0}{\sin\varepsilon} = \frac{\sin(\beta_0 + 35°\,16')}{\sin(\beta + 35°\,16')}. \tag{20}$$

Da 35° 16′ der Winkel zwischen [010] und [$\bar{1}$21] ist, so stellt ε den Winkel zwischen Stabachse und [121]-Richtung dar. Da für $\varepsilon = 0$ $\frac{l}{l_0}$ unendlich groß wird, und damit auch nach Gleichung (16) t^*, so stellt [$\bar{1}$21] die Endlage dar, der sich die Stabachse bei der doppelten Gleitung allmählich nähert[1]). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Taylor und Elam[2]).

Aus (20) und (16) folgt die Abgleitung als reine Winkelfunktion:

$$t^* = \sqrt{6}\ln\frac{1 + \sqrt{2}\operatorname{ctg}\varepsilon}{1 + \sqrt{2}\operatorname{ctg}\varepsilon_0}.$$

Da Zähler und Nenner für negative Werte von ε negativ werden, aber immer beide zugleich entweder positiv oder negativ sind, so kann der Ausdruck auch in folgender Form geschrieben werden:

$$t^* = \sqrt{6}\ln|1 + \sqrt{2}\operatorname{ctg}\varepsilon| - \sqrt{6}\ln|1 + \sqrt{2}\operatorname{ctg}\varepsilon_0|. \tag{21}$$

Weiter brauchen wir noch das Verhältnis zwischen Längenänderung und Abgleitung. Aus (17) und (14) folgt:

$$\frac{dl}{l} = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta + \cos\beta\right)\cos\beta\sqrt{\frac{2}{3}}\,dt,$$

[1]) [121] gibt in diesem Falle die Richtung der resultierenden Gleitbewegung an. Es läßt sich leicht zeigen, daß unter den gleichen Voraussetzungen eine zu Gl. (20) analoge Beziehung für jede Zusammensetzung zweier einfacher Gleitungen zu doppelter Gleitung gilt.

[2]) A. a. O.

Digitized by Google

was nach einigen Umformungen führt zu:

$$\frac{dl}{l} = \left[\frac{1}{2}\cos(2\varepsilon - 35°\,16') + \frac{1}{\sqrt{6}}\right] dt$$

oder, da $dt = \frac{1}{2}\, dt^*$:

$$\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*} = \frac{1}{4}\left[\cos(2\varepsilon - 35°\,16') + \sqrt{\frac{2}{3}}\right]. \tag{22}$$

C. Herstellung von Umrechnungsschablonen bei einfacher und doppelter Gleitung. Die abgeleiteten Formeln geben uns die Möglichkeit, die Beziehungen zwischen der Orientierungsänderung des Kristalls, der Dehnung (bzw. Querschnittsänderung) und der Abgleitung rechnerisch zu verfolgen. Zur Vereinfachung der Rechenarbeit wurden einige Schablonen in stereographischer Projektion[1]) konstruiert.

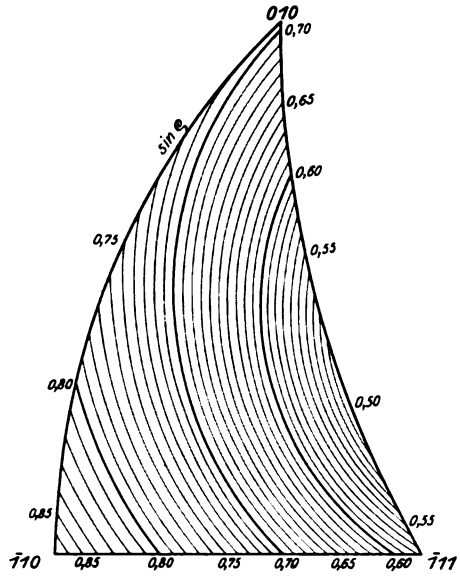


Abb. 3. Schablone 1 zur Berechnung der Dehnung bei einfacher Gleitung.

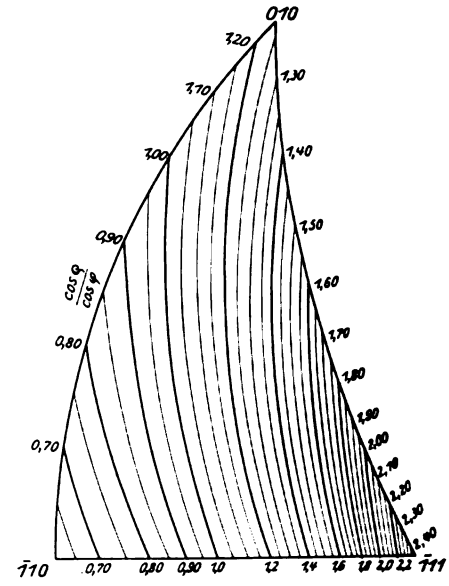


Abb. 4. Schablone 2 zur Berechnung der Abgleitung bei einfacher Gleitung.

a) Einfache Gleitung. Wie bereits erwähnt, lassen sich alle möglichen Kristallorientierungen durch Ausstoßpunkte der Stabachse auf der Polkugel innerhalb des Dreiecks 010, 110. 111 darstellen. Als Gleitfläche wird dabei die $(1\bar{1}1)$-Ebene, als Gleitrichtung die [011]-Richtung wirksam (vgl. Abb. 2). Beim Zugversuch ändert der Kristall nach Gleichung (6a) seine Orientierung in der Weise, daß der Durchstoßpunkt der Stabachse sich auf einem Großkreis durch Anfangslage und Gleitrichtung bewegt.

1. Dehnung. Nach Gleichung (5) ist das Längen- bzw. Querschnittsverhältnis vor und nach der Deformation:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{f_0}{f} = \frac{\sin\varrho_0}{\sin\varrho}. \tag{5}$$

[1]) Um die notwendige Genauigkeit zu gewährleisten, wurde ein stereographisches Netz von 50 cm Durchmesser entworfen (vgl. H. E. Boeke: Die Anwendung der stereographischen Projektion, Berlin: Borntträger 1911). Herrn P. Möller sind wir für die Zeichnung des Netzes und Unterstützung bei der Herstellung der Schablonen zu Dank verpflichtet. Die Reproduktionen sind auf die Größe des üblichen „Wulffschen Netzes" (E. Schweizerbartsche Verlagsbuchh., Stuttgart) verkleinert.

Digitized by Google

Alle Punkte, für die $\sin\varrho$ (bzw. ϱ) den gleichen Wert annimmt, liegen auf Breitenkreisen mit 011 als Pol. Diese Breitenkreise sind in Abb. 3 in geeigneten Abständen konstruiert, und jeweils der zugehörige Sinuswert angeschrieben. Die Längenänderung ergibt sich dann als das Verhältnis der zu Anfangs- und Endlage der Stabachse gehörigen Sinusgrößen.

2. Abgleitung. Nach Gleichung (7a) ist:

$$t = \frac{\cos\varrho}{\cos\varphi} - \frac{\cos\varrho_0}{\cos\varphi_0}. \tag{7a}$$

Die Kurven $\frac{\cos\varrho}{\cos\varphi} = \frac{\eta}{\xi} = \text{const}$ sind Großkreise durch die zur Gleitrichtung und zur Gleitflächennormale senkrechte Richtung $[\bar{1}\bar{1}2]$. Nach Berechnung eines weiteren Punktes mit einem passenden Wert der Konstanten können diese Großkreise gezeichnet werden und sind in Abb. 4 gegeben. Die Abgleitung ist die Differenz der zur Anfangs- und Endlage gehörigen Werte von $\frac{\cos\varrho}{\cos\varphi}$.

b) Doppelte Gleitung. Wie besprochen, tritt doppelte Gleitung dann ein, wenn sich der Kristall auf der Grenzlinie 010—111 des Poldreiecks in Abb. 2 befindet.

Das in Abb. 5 wiedergegebene Schema für die doppelte Gleitung gestattet mittels dreier Teilungen, die entlang der Grenzlinie angebracht sind, Dehnung und Abgleitung zu berechnen.

1. Dehnung. Nach Gleichung (20) ist die Dehnung:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sin\varepsilon_0}{\sin\varepsilon}. \tag{20}$$

Eine Skala gibt die Werte von $\sin\varepsilon$ für die zugehörigen Winkelwerte an. Die Längenänderung wird dann gleich dem Verhältnis der Sinusgrößen für Anfangs- und Endlage des Kristalls.

2. Abgleitung. Auf der zweiten Skala sind zu jedem Winkel ε die zugehörigen Werte von:

$$\sqrt{6}\ln\left|1+\sqrt{2}\operatorname{ctg}\varepsilon\right|$$

berechnet [vgl. Gleichung (21)]. Die gesamte Abgleitung ist gleich der Differenz dieser Werte für Anfangs- und Endlage des Kristalls.

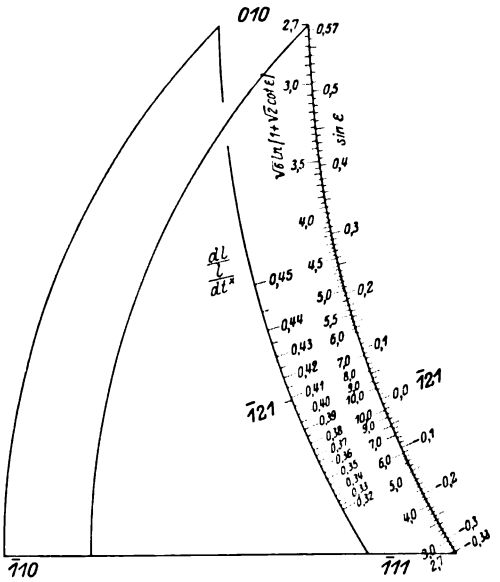


Abb. 5. Schablone 3 zur Berechnung von Dehnung und Ableitung bei doppelter Gleitung.

3. Für kleine Winkel ε ändern sich die Werte der Abgleitung und der Dehnung mit ε so rasch, daß eine genaue Ablesung als Winkelfunktion nicht mehr möglich ist. Für diesen Bereich erlaubt die dritte Teilung die Beziehung zwischen Längenänderung und Abgleitungszunahme abzulesen, die nach Gleichung (22):

$$\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*} = \frac{1}{4}\left[\cos(2\varepsilon - 35°16') + \sqrt{\frac{2}{3}}\right] \tag{22}$$

berechnet ist. Da sich dieser Ausdruck nur langsam ändert, ist es erlaubt, t^* stufenweise nach dem Mittelwertsatz zu berechnen:

$$\Delta t^* \sim \frac{1}{\left[\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*}\right]_{l=l_m}} \cdot \frac{\Delta l}{l_m} \sim \frac{-1}{\left[\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*}\right]_{l=l_m}} \cdot \frac{\Delta f}{f_m}. \tag{23}$$

Digitized by Google

Dabei ist Δl die endliche Längenänderung und l_m ein Mittelwert der Länge während der Dehnungsstufe. Der l_m zugehörige Wert:

$$\left[\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*}\right]_{l=l_m}$$

wird auf der Skala abgelesen.

c) Spannungsschablone. Die nach den Arbeiten von Taylor und Elam[1]) sowie Schmid[2]) wirksame Spannungsgröße kann als Komponente der Zugspannung s in der Gleitrichtung, bezogen auf die Flächeneinheit der Gleitebene im Stabe, aufgefaßt werden:

$$\tau = s \cdot \cos\varrho \cdot \cos\varphi \,. \tag{24}$$

Das Verhältnis τ/s ist also an jedem Ort der Lagenkugel durch den Ausdruck $\cos\varrho \cos\varphi$ bestimmt. Im Schema Abb. 6 sind die Kurven $\cos\varrho \cos\varphi = \text{const}$ gezeichnet, so daß wir nur den Ort des Kristalls auf der Lagenkugel zu kennen brauchen, um sofort das zugehörige Verhältnis zwischen Zugspannung und wirksamer Spannung interpolieren zu können.

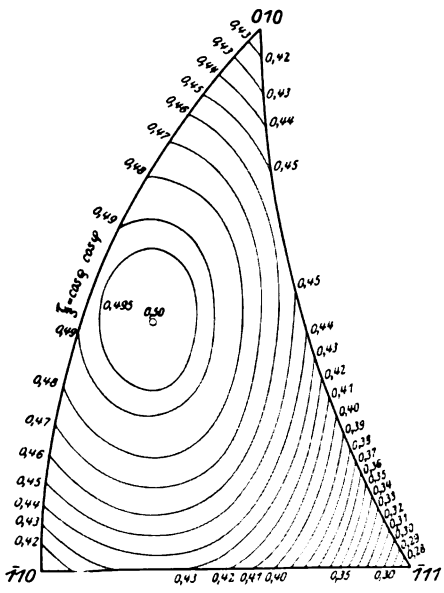


Abb. 6. Schablone 4 zur Berechnung der wirksamen Schubspannung.

D. Die Querschnittsform bei der einfachen Gleitung. Bekanntlich ändert sich der anfängliche Querschnitt eines Kristallstabes bei der Dehnung in der Weise, daß ein kreisförmiger Querschnitt in einen elliptischen übergeht, dessen große Achse häufig größer ist als der anfängliche Kreisdurchmesser. Ansätze zur Berechnung dieser Querschnittsform finden sich bereits in den Arbeiten von Mark, Polanyi und Schmid[3]) für den Fall unendlich großer Dehnung und von K. Weissenberg[4]). Die geschlossene Berechnung auf Grund der Gleitvorstellung gelingt leicht auf folgendem Wege:

Im Koordinatensystem ξ (// Gleitflächennormale), η (// Gleitrichtung), ζ ist die Anfangsoberfläche des Stabes mit dem Durchmesser $2r$ gegeben durch die Gleichung eines Kreiszylinders, dessen Achse die Richtungswinkel $\varphi_0, \varrho_0, \psi_0$ hat, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} &\xi_0 \sin^2\varphi_0 + \eta_0^2 \sin^2\varrho_0 + \zeta_0^2 \sin^2\psi_0 - 2\xi_0\eta_0 \cos\varphi_0 \cos\varrho_0 \\ &\quad - 2\xi_0\zeta_0 \cos\varphi_0 \cos\psi_0 - 2\eta_0\zeta_0 \cos\varrho_0 \cos\psi_0 = r^2 . \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Nach der Dehnung besteht zwischen den neuen Koordinaten der Oberflächenpunkte eine neue Gleichung, die sich aus (25) durch Einsetzen der Transformationsgleichungen (1) für die einfache Gleitung ergibt:

$$\left.\begin{aligned} &\xi^2(\sin^2\varphi_0 + t^2 \sin^2\varrho_0 + 2t \cos\varphi_0 \cos\varrho_0) + \eta^2 \sin^2\varrho_0 + \zeta^2 \sin^2\psi_0 \\ &\quad - 2\xi\eta(\cos\varphi_0 \cos\varrho_0 + 2t \sin^2\varphi_0) - 2\eta\zeta \cos\varrho_0 \cos\psi_0 \\ &\quad - 2\xi\zeta(\cos\varphi_0 \cos\psi_0 - 2t \cos\varrho_0 \cos\psi_0) = r^2 . \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Das ist die Gleichung eines elliptischen Zylinders, da bei der Transformation parallele Gerade parallel bleiben, da kein Punkt ins Unendliche rückt, und da der Grad der Gleichung nicht

---

[1]) A. a. O.

[2]) E. Schmid: Proc. Int. Congress Applied Mechanics, Delft 1925, S. 342—353; P. Rosbaud und E. Schmid: Zeitschrift f. Phys. Bd. 32, S. 197—225. 1925.

[3]) A. a. O.

[4]) K. Weissenberg: Zeitschr. f. Krist. Bd. 61, S. 58—74. 1925.

Digitized by Google

geändert wird. Um die Konstanten dieses elliptischen Zylinders zu bestimmen, vergleichen wir Gleichung (26) mit der allgemeinen Gleichung eines elliptischen Zylinders. Sind $\lambda_1 = \cos\varphi$, $\lambda_2 = \cos\varrho$ und $\lambda_3 = \cos\psi$ die Richtungskosinusse seiner Achse, und entsprechend μ_1, μ_2, μ_3 und ν_1, ν_2, ν_3 die Richtungskosinusse der Hauptachsen $\frac{1}{m}$ und $\frac{1}{n}$ der Querschnittsellipse, so lautet die letztere Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\xi^2(m^2\mu_1^2 + n^2\nu_1^2) + \eta^2(m^2\mu_2^2 + n\nu_2^2) + \zeta^2(m^2\mu_3^2 + n^2\nu_3^2) + 2\xi\eta(m^2\mu_1\mu_2 + n^2\nu_1\nu_2)\\ + 2\xi\zeta(m^2\mu_1\mu_3 + n^2\nu_1\nu_3) + 2\eta\zeta(m^2\mu_2\mu_3 + n^2\nu_2\nu_3) = 1.\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Sollen Gleichung (26) und (27) denselben Zylinder darstellen, so müssen die sieben Koeffizienten, von einem konstanten Faktor abgesehen, gleich groß sein. Daraus bekommen wir die sechs Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned}(m^2\mu_1^2 + n^2\nu_1^2)\,r^2 &= \sin^2\varphi_0 + t^2\sin^2\varrho_0 + 2t\cos\varphi_0\cos\varrho_0,\\ (m^2\mu_2^2 + n^2\nu_2^2)\,r^2 &= \sin^2\varrho_0,\\ (m^2\mu_3^2 + n^2\nu_3^2)\,r^2 &= \sin^2\psi_0.\\ &\vdots\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Addition der angeschriebenen ersten drei Gleichungen ergibt, wenn wir die Beziehungen, die zwischen den Richtungskosinussen bestehen, berücksichtigen:

$$2 + t^2\sin^2\varrho_0 + 2t\cos\varphi_0\cos\varrho_0 = (m^2 + n^2)\,r^2.$$

Die beiden Halbachsen sind durch die Volumenbedingung verknüpft:

$$\frac{\pi \cdot l}{m \cdot n} = r^2\pi l_0. \quad (29)$$

Bezeichnen wir ferner mit p das Verhältnis von Ellipsenhalbachse zum Kreisradius:

$$p = \frac{1}{r \cdot m},$$

so erhalten wir für p^2 eine Gleichung zweiten Grades:

$$p^4 - p^2\,\frac{l_0}{l}\,[2 + 2t\cos\varphi_0\cos\varrho_0 + t^2\sin^2\varrho_0] + \left(\frac{l_0}{l}\right)^2 = 0. \quad (30)$$

Die Gleichung läßt sich so umformen, daß in den Koeffizienten nur noch die Winkelkoordinaten der Stabachse vorkommen. Durch Benutzung der Gleichungen (5) und (6) für Dehnung und Abgleitung erhalten wir:

$$p^4 - p^2\left[\frac{2\cos(\varrho_0 - \varrho)\sin\varrho}{\sin\varrho_0} + \frac{\sin^2(\varrho_0 - \varrho)}{\cos^2\varphi_0}\right] + \frac{\sin^2\varrho}{\sin^2\varrho_0} = 0. \quad (31)$$

Da m und n in den Ableitungen beliebig vertauschbar sind, so geben die vier Lösungen der Gleichung (31), von denen je zwei sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden, die Halbachsen der Querschnittsellipse, bezogen auf den Kreisradius vor der Dehnung an. Die Koeffizienten sind nur von den Winkeln der Anfangslage ϱ_0, φ_0 und von dem Winkel ϱ der Endlage des Stabes gegen die Gleitrichtung, die sich leicht auf dem stereographischen Netz abgreifen lassen, abhängig.

Falls sich der Stab in der Ebene Gleitrichtung, Gleitflächennormale bewegt, falls also $\sin\varrho = \cos\varphi$ ist, wird der Koeffizient von p^2, wie sich leicht zeigen läßt, gleich $1 + \frac{\sin^2\varrho}{\sin^2\varrho_0}$; d. h. zwei der vier Lösungen haben den Wert ± 1. In diesem Falle bleibt die größere Achse des elliptischen Querschnitts gleich dem anfänglichen Kreisdurchmesser, während die andere im Verhältnis $\frac{\sin\varrho}{\sin\varrho_0} = \frac{l_0}{l}$ abnimmt. In allen anderen Fällen wird eine Achse durch die Dehnung größer.

Digitized by Google

Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen.

II. Experimenteller Teil.

Von **R. Karnop** und **G. Sachs**[1]).

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die möglichst vollständige Ermittlung der Festigkeitseigenschaften von Aluminiumkristallen beim Zugversuch.

Die Spannungsverhältnisse bei Verformungs- und Bruchvorgängen in Abhängigkeit von der Kristallorientierung sind bisher nur von Schmid und seinen Mitarbeitern[2]) einigermaßen erschöpfend festgestellt worden. Insbesondere läßt sich das Verhalten von Zinkkristallen[3]) bei Dehnung weitgehend übersehen.

Für Aluminiumkristalle liegen einige Ansätze nach dieser Richtung in der zweiten Arbeit von Taylor und Elam[4]) vor.

Aluminium hat gegenüber Zink und anderen niedrigschmelzenden Stoffen den großen Vorzug, daß die Festigkeitseigenschaften nur in geringem Maße von der Deformationsgeschwindigkeit abhängen. Der Zeitfaktor, der z. B. das Verhalten von Zink- und Zinnkristallen[5]) außerordentlich verwickelt gestaltet, spielt bei Aluminiumkristallen nur eine geringe und leicht übersehbare Rolle. Bei geringen Unterschieden in der Versuchsdauer, wie bei den vorliegenden Versuchen ($^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stunden), kann der Einfluß der Zeit vernachlässigt werden.

Bei Belastung durch Zug dehnen sich Aluminiumkristalle zunächst annähernd gleichmäßig über ihre ganze Länge. Zylindrische Kristallstäbchen flachen sich hierbei zu Bändern mit elliptischem Querschnitt ab, deren Breite annähernd gleich der Dicke des ursprünglichen Kristalls bleibt. Auf der Oberfläche sind — jedoch meist, wie Abb. 1 zeigt, nur sehr schwach — Spuren von Gleitlinien zu erkennen. Bei Erreichung der Höchstlast schnürt sich der Kristall ein (Abb. 2 bis 7). Im ersten Stadium (Abb. 2 und 3) bildet sich, ähnlich wie es von Kristallhaufwerkproben bekannt ist, eine örtliche Verjüngung, wobei in der Regel zwei Systeme von Gleitlinien (besonders nach Anätzen) erkennbar werden. Bei weiterer Dehnung entsteht, wie Abb. 4 zeigt, in der engsten Stelle der Einschnürung ein eigentümlicher Lappen und bald darauf beginnt die Trennung in Form eines durchgehenden Kanals (Abb. 5 und 6), wodurch die eigenartige Form des Fließkegels (Abb. 7) entsteht. Die Untersuchung der Mechanik der Fließkegelbildung, die jedenfalls nicht den einfachen, bei Wolfram beobachteten Gesetzen gehorcht[6]), sei einer späteren Arbeit vorbehalten.

Die Durchführung der Versuche ging in folgender Weise vor sich. Eine Anzahl verschieden orientierter (zylindrischer) Kristalle wurde zerrissen, wobei in gewissen Abständen die Last[7]), die kleinste und größte Abmessung des Querschnittes und die Verlängerung einer Meßlänge (vom fünffachen Durchmesser) gemessen wurden. Diese Größen reichen unter Zugrundelegung

---

[1]) Original: Zeitschr. f. Phys. Bd. 41, S. 116. 1927.

[2]) E. Schmid: Proc. Int. Kongr. Appl. Mech., Delft 1924, S. 342—353; P. Rosbaud und E. Schmid: Zeitschr. f. Phys. Bd. 32, S. 197—225. 1925.

[3]) E. Schmid: a. a. O., Vortrag Int. Kongr. angew. Mech., Zürich 1926.

[4]) G. J. Taylor und C. F. Elam: Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 108, S. 28—51. 1925.

[5]) M. Polanyi und E. Schmid: Zeitschr. f. Phys. Bd. 32, S. 684—712. 1925; O. Haase und E. Schmid: ebenda Bd. 33, S. 413—428. 1925.

[6]) F. S. Goucher: Phil. Mag. (6) Bd. 48, S. 800—819. 1924.

[7]) Bei laufender Maschine (Bauart Mohr & Federhaff, Mannheim bis 1000 kg Belastung). Im Einschnürgebiet mußte nach Erreichung einer bestimmten Dehnung schnell entlastet werden, um Weiterdehnung zu verhindern.

Digitized by Google

der nach Taylor und Elam[1]) bekannten Gleitbewegungen zur Feststellung der vollständigen Festigkeitseigenschaften bei Zugversuchen aus. Sie ermöglichen die Aufstellung einer allgemeinen Materialkurve, aus der rückwärts das Verhalten jedes beliebig orientierten Kristalls abgeleitet werden kann.

Die Umrechnung der experimentell bestimmten Größen in die als maßgebend angesehenen physikalischen Bezugsgrößen: kristallographische Abgleitung und wirksame Schubspannung (auf der in Bewegung stehenden Gleitfläche in der Gleitrichtung) erfolgte graphisch mit Hilfe von Schablonen (in stereographischer Projektion), die zu diesem Zwecke berechnet und konstruiert wurden und der ersten Mitteilung über diese Untersuchung[2]) zu entnehmen sind.

A. Versuchsausführung. Für die Hauptversuche wurden 20 Kristalle [von etwa 5mm Durchmesser[3])] ausgewertet, deren Orientierung Abb. 8 in stereographischer Projektion zeigt. In Abb. 8 bedeuten die mit den Nummern der Kristalle versehenen Punkte die Ausstichpunkte der Stabachse auf einer Kugel („Polkugel" oder „Lagenkugel"), in deren Mittelpunkt das Aluminiumgitter stets so gelegt ist, daß die drei Eckpunkte des gezeichneten Dreiecks die Pole der angeschriebenen Kristallflächen sind und die Stabachse innerhalb dieses Dreiecks aussticht.

Die Orientierung wurde nach dem Verfahren von Bridgman[4]) mittels einer mit einem geographischen Netz versehenen Holzkugel von 15 cm Durchmesser, die in Richtung der

Abb. 1. Gleichmäßig gereckter Teil eines Aluminiumkristalls mit Gleitlinien. (Vergr. 2,6 mal.)

Abb. 2. Beginn der Einschnürung. (Vergr. 2,6 mal.)

Abb. 3. 2 Systeme von Gleitlinien in der Einschnürung. (Vergr. 2,8 mal.)

Abb. 4. Fortgeschrittene Einschnürung. (Vergr. 2,6 mal.)

Abb. 5. Beginn des Trennungsvorganges. (Vergr. 3,4 mal.)

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam: Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 102, S. 643—667. 1923; Bd. 108, S. 28—51. 1925.

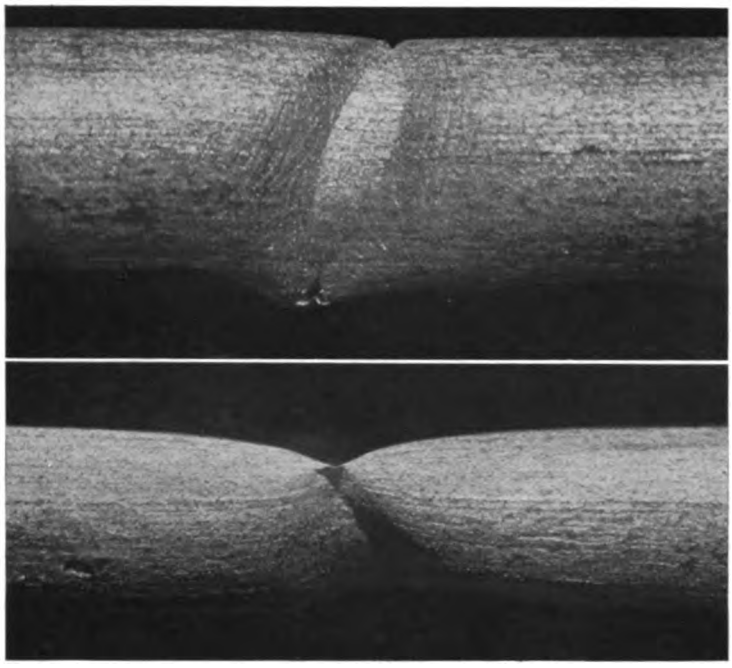
[2]) Freiherr v. Göler und G. Sachs: Zeitschr. f. Phys. Bd. 41, S. 103—115. 1927.

[3]) Die Kristalle wurden nach dem Rekristallisationsverfahren von H. C. H. Carpenter und C. F. Elam (Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 107, S. 171—180. 1925) hergestellt. Der Reinheitsgrad des verwendeten Materials betrug, wie erst im Laufe der Untersuchung festgestellt wurde, nur 99,1% Al (gegenüber 99,6% Al bei Carpenter, Taylor und Elam).

[4]) P. W. Bridgman: Proc. Amer. Acad. Bd. 60, S. 306—383. 1925.

Digitized by Google

Achse zur Aufnahme des Kristalls durchbohrt war, und eines auf der Rückseite mit Kreide bestrichenen Spiegels bestimmt. Durch Anätzen der Kristalle [mit 20 proz. Flußsäure, konz. Salzsäure[1])] wird die zylindrische Kristalloberfläche überall durch kleine Würfelflächen ersetzt, die wie nicht



(Vergr. 6,8 mal)

(Vergr. 5,4 mal)

Abb. 6. Entstehung des Kanals bei der Trennung.

ganz ebene Spiegel wirken[2]). Reflektieren Kristall und Spiegel das Licht gleichzeitig, so berührt der Spiegel die Kugel im Pol der betreffenden Kristallfläche, also im Pol einer der sechs Würfel-

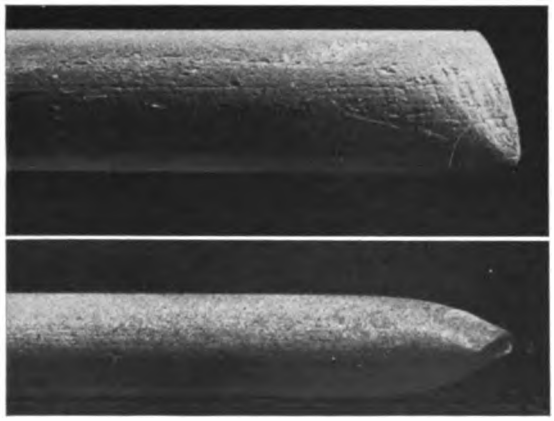


Abb. 7. Fließkegel. (Vergr. 4,0 mal.)

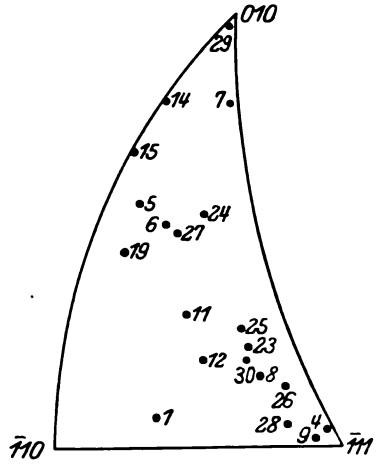


Abb. 8. Orientierung der untersuchten Kristalle.

flächen. Gemessen wurden die Winkelabstände der durch Berührung mit dem Spiegel markierten Pole (die hier gleichzeitig die Kristallachsen darstellen) von der Stabachse und in das

[1]) J. Czochralski: Moderne Metallkunde, Berlin 1924, S. 56.

[2]) Vgl. G. Sachs: Zeitschr. f. Metallkunde Bd. 17, S. 299—300. 1925.

Digitized by Google

Grunddreieck eingetragen. Die Unsicherheit der Orientierungsbestimmung beträgt im Mittel etwa 2° (vgl. Abb. 9).

B. Gang der Auswertung. Tabelle 1 und 2 geben zwei vervollständigte Versuchsprotokolle wieder, an denen der Gang der Auswertung verfolgt werden kann.

Gemessen wurden folgende Größen:

die Last P (Spalte 1),

die Verlängerung Δl einer Meßlänge von $l = 25$ mm $\sim 5d$ (Spalte 2) und

der größte und kleinste Durchmesser des Querschnitts d_1 und d_2 (Spalte 4 und 5).

Hieraus lassen sich ohne weiteres berechnen:

die Dehnung
$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \text{ (Spalte 3)},$$

der Querschnitt
$$f = \frac{\pi d_1 d_2}{4} \text{ (Spalte 6)},$$

die „wahre" Spannung
$$s = \frac{P}{f} \text{ (Spalte 7)},$$

die Querschnittsverminderung
$$q = \frac{f_0 - f}{f_0} \text{ (Spalte 8)},$$

worin f_0 der Ausgangsquerschnitt ist, und

das Querschnittsverhältnis
$$\frac{f}{f_0} \text{ (Spalte 9)}.$$

Zur weiteren Auswertung werden zunächst entsprechend Abb. 9 die in Tabelle 3 angegebenen Achsenwinkel mit Hilfe eines stereographischen Netzes („Wulffsches Netz") auf Pauspapier in ein Grunddreieck eingetragen. Die Kristallachse wird innerhalb des dadurch entstandenen Fehlerdreiecks von allen drei Seiten etwa um den gleichen Betrag entfernt angenommen[1]). In dieses Dreieck wird noch der Weg der Kristallachse bei einfacher Gleitung, also der Großkreis durch die Kristallachse und die Gleitrichtung, bis zur Grenzlinie 010 : 111, auf der doppelte Gleitung beginnt, eingetragen. Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe der in der ersten Mitteilung entworfenen Schablonen.

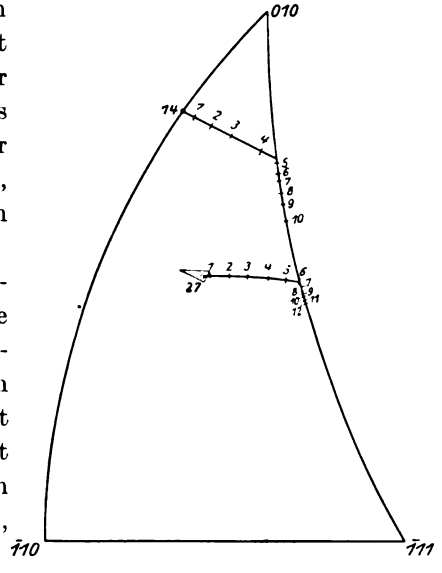


Abb. 9. Weg der Kristallachsen von Kristall Nr. 14 und 27 beim Zugversuch.

Das Grunddreieck (Abb. 9) wird nunmehr auf Schablone 1 (Abb. 3 der ersten Mitteilung) gelegt, der die Werte $\sin \varrho_0$ und $\sin \varrho_d$ (ϱ = Winkel der Stabachse zur Gleitrichtung) für die Anfangslage und die Lage beim Beginn doppelter Gleitung entnommen werden (Spalte 10). Mit Hilfe der Querschnittsverhältnisse f/f_0 (Spalte 9) ergibt sich nun die Lage der Kristallachse bei den einzelnen Meßpunkten aus der in der ersten Mitteilung, Gleichung (5), entwickelten Dehnungsformel zu:

$$\sin \varrho = \sin \varrho_0 \cdot \frac{f}{f_0} \text{ (Spalte 10)}.$$

[1]) Die Unsicherheit der Orientierungsbestimmung beträgt im Mittel 1° nach allen Richtungen. Dies hat besonders bei Kristallen in der Oktaederecke einen erheblichen Einfluß auf die Umrechnung.

Digitized by Google

Tabelle 1. Versuchsprotokoll des Kristalls Nr. 14.

Laufende Nummer	1 Last P kg	2 Verlängerung Δl auf 25 mm mm	3 Dehnung λ auf 25 mm %	4 Durchmesser größter d_1 mm	5 Durchmesser kleinster d_2 mm	6 Querschnitt f mm²	7 „Wahre" Spannung s kg/mm²	8 Querschnittsverminderung q %	9 Querschnittsverhältnis f/f_0	10 $\sin\varrho$	11 $\frac{\cos\varrho}{\cos\varphi}$	12 Abschiebung bei einfacher Gleitung t %	13 Querschnittsverhältnis f/f_d	14 $\sin\varepsilon$	15 $\sqrt{6}\cdot\ln\lvert 1+\sqrt{2}\cdot\operatorname{cotg}\varepsilon\rvert$	16 Abschiebung bei doppelter Gleitung t^* %	17 Gesamtabschiebung $t_d + t^*$ %	18 Spannungsverhältnis τ/s	19 Wirksame Schubspannung τ kg/mm²	Bemerkungen
0	0	—	—	(4,90)	(4,90)	18,82	—	—	—	0,714	1,050	—	—	—	—	—	—	—	—	Einfache Gleitung
1	45	0,2	0,8	4,90	4,82	18,51	2,43	1,6	0,984	0,703	1,085	3⁵	—	—	—	—	35	0,4665	1,13	
2	70	0,9	3,6	4,89	4,71	18,05	3,88	4,0	0,96	0,685	1,15	10	—	—	—	—	10	0,4655	1,81	
3	90	1,7	6,8	4,87	4,56	17,42	5,13	7,4	0,926	0,664	1,22	17	—	—	—	—	17	0,4635	2,38	
4	100	3,1	12,4	4,88	4,31	16,47	6,06	12,4	0,872	0,625	1,35	30	—	—	—	—	30	0,456	2,76	
				—	—	—	—	—	0,85⁰	(0,607)	(1,42)	(37)	—	(0,392)	(3,575)	—	(37)	—	—	Beginn doppelter Gleitung:
5	105	4,5	18,0	4,88	4,10	15,7	6,7	16,5	0,835	—	—	—	0,982	0,385	3,62	4,5	41⁵	0,452	3,13	$\sin\varrho_d = 0{,}607$
6	108	5,8	23,2	4,86	3,94	15,0²	7,2	20,1	0,79⁹	—	—	—	0,94⁰	0,368	3,715	14	51	0,453	3,26	
7	110	6,5	26,0	4,855	3,82	14,55	7,6	22,6	0,774	—	—	—	0,911	0,357	3,775	20	57	0,454	3,45	$\cos\varrho_d = 1{,}42$
8	112,5	7,8	31,2	4,845	3,665	13,93	8,06	26,0	0,74⁰	—	—	—	0,871	0,341	3,89	31,5	68⁵	0,455	3,68	$\cos\varphi_d$
9	114,5	9,6	38,4	4,83	3,49	13,22	8,66	29,7	0,70³	—	—	—	0,827	0,324	4,00	42,5	79⁵	0,455	3,94	$t_d = 37\%$
10	115	11,0	44,0	4,79	3,22	12,1⁰	9,5	35,7	0,643	—	—	—	0,75⁸	0,297	4,20	62,5	99⁵	0,456	4,33	$\sin\varepsilon_d = 0{,}30^2$
11	112,5	11,3	45,2	≷ 4,70	≷ 3,02	≷ 11,1	≷ 10,1	≷ 41	0,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\sqrt{6}\lvert 1+\sqrt{2}\cdot\cot\varepsilon_d\rvert = 3{,}57^5$
12	110	11,8	47,2	≷ 4,63	≷ 2,84	≷ 10,3	≷ 10,6	≷ 45	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13	100	12,1	48,4	≷ 4,47	≷ 2,35	≷ 8,2	≷ 12,2	≷ 56	0,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Diese Werte werden in das Grunddreieck (Abb. 9) auf dem Gleitweg eingetragen.

Durch Auflegen auf Schablone 2 (Abb. 4 der ersten Mitteilung) erhalten wir dann die Werte: $\cos\varrho/\cos\varphi$ (Spalte 11; φ = Winkel zwischen Stabachse und Gleitflächennormale). Hieraus folgt nach Gleichung (6) der ersten Mitteilung für die gesuchte Abschiebung bis zum Abschluß einfacher Gleitung (Spalte 12):

$$t_1 = \frac{\cos\varrho_1}{\cos\varphi_1} - \frac{\cos\varrho_0}{\cos\varphi_0},$$
$$\vdots$$
$$t_d = \frac{\cos\varrho_d}{\cos\varphi_d} - \frac{\cos\varrho_0}{\cos\varphi_0}.$$

Bei doppelter Gleitung erfolgt die Umrechnung mit Hilfe von Schablone 3 (Abb. 5 der ersten Mitteilung) in verschiedener Weise, je nachdem die Kristallachse nahe oder weit von ihrer Endlage 121 steht.

Zunächst benötigen wir jedoch die Querschnittsverhältnisse f/f_d bei doppelter Gleitung (Spalte 13). Der Anfangswert f_d ergibt sich aus:

$$\frac{f_d}{f_0} = \frac{\sin\varrho_d}{\sin\varrho_0}.$$

Im Falle des Kristalls Nr. 14 (Tabelle 1) befindet sich die Achse beim Beginn doppelter Gleitung in größerer Entfernung von 121. Wir lesen dann durch Auflegen des Grunddreiecks (Abb. 9) auf die rechte Skala der Schablone 3 die Werte für den Beginn doppelter Gleitung: $\sin\varepsilon_d$ (ε = Winkel zwischen Stabachse und 121) und $\sqrt{6}\ln\lvert 1+\sqrt{2}\cot\varepsilon_d\rvert$ ab. Die

Digitized by Google

Kristallagen für die einzelnen Meßpunkte ergeben sich aus Gleichung (20) der ersten Mitteilung (Spalte 14):

$$\sin\varepsilon = \sin\varepsilon_d \cdot \frac{f}{f_d}.$$

Nach dem Eintragen dieser Werte in das Grunddreieck (Abb. 9) mit Hilfe der rechten Seite der rechten Skale von Schablone 3 werden die dazugehörigen Werte $\sqrt{6}\,\ln|1+\sqrt{2}\cot\varepsilon|$ abgegriffen (Spalte 15). Nach Gleichung (21) der ersten Mitteilung ist dann die bei doppelter Gleitung vor sich gegangene Ableitung (Spalte 16):

$$t^* = \sqrt{6}\cdot\ln|1+\sqrt{2}\cot\varepsilon| - \sqrt{6}\cdot\ln|1+\sqrt{2}\cot\varepsilon_d|$$

und die Gesamtabgleitung (Spalte 17):

$$t = t_d + t^*.$$

Im Falle des Kristalles Nr. 27 (Tabelle 2) ist die Umrechnung auf diese Weise zu ungenau. Wir gehen dann folgendermaßen vor: Zunächst werden die Querschnittsintervalle $\Delta f/f_d$ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßpunkten errechnet (Spalte 14a), wobei als erster Meßpunkt der Beginn doppelten Gleitens einzusetzen ist, also z. B. für Kristall Nr. 27:

$$\frac{\Delta f_7}{f_d} = 1 - \frac{f_7}{f_d};$$

$$\frac{\Delta f_8}{f_d} = \frac{f_7}{f_d} - \frac{f_8}{f_d}.$$

Tabelle 2. Versuchsprotokoll des Kristalls Nr. 27.

Laufende Nummer	1	2	3	Durchmesser		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14a	15a	16a	17a	18a	19a	20a	21a	22a	Bemerkungen
	Last P kg	Verlängerung Δl auf 25 mm mm	Dehnung λ auf 25 mm %			größter d_1 mm	kleinster d_2 mm	Querschnitt f mm²	„Wahre" Spannung s kg/mm²	Querschnittsverminderung q %	Querschnittsverhältnis f/f_0	$\sin\varrho$	$\frac{\cos\varrho}{\cos\varphi}$	Abschiebung bei einfacher Gleitung t %	Querschnittsverhältnis f/f_d	Querschnittsintervall $\Delta f/f_d$	Mittlerer Querschnitt f_m/f_d	$\Delta f/f_m$	$\sin s_m$	$\frac{dl}{l}:\frac{1}{dt^*}$	Δt^* %	Gesamtabschiebung $t_d+\sum(\Delta t^*)$ %	Spannungsverhältnis τ/s	Wirksame Schubspannung τ kg/mm²	
0	0	—	—	—	—	(4,87)	(4,86)	18,57	—	—	—	0,656	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Einfache Gleitung
1	40	0,6	2,4	—	—	4,87	4,77	18,25	2,19	1,6	0,984	0,646	1,18	3	—	—	—	—	—	—	—	—	0,494	1,08	
2	65	1,5	6,0	—	—	4,865	4,60	17,60	3,69	5,1	0,949	0,623	1,265	105	—	—	—	—	—	—	—	—	0,486	1,79	
3	80	2,6	10,4	—	—	4,86	4,44	16,98	4,71	8,5	0,915	0,600	1,33	18	—	—	—	—	—	—	—	—	0,480	2,26	
4	90	3,8	15,2	—	—	4,85	4,24	16,15	5,57	13	0,870	0,57	1,435	285	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4685	2,61	
5	96	5,0	20,0	—	—	4,845	4,07	15,50	6,18	16	0,835	0,548	1,525	375	—	—	—	—	—	—	—	—	0,458	2,8	
6	99,6	6,0	24,0	—	—	4,845	3,93	14,94	6,65	19	0,805	0,529	1,605	455	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4485	2,98	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(0,806)	(0,529)	(1,605)	(455)	—	—	—	—	—	—	—	(455)	—	—	
7	102,5	7,55	30,2	—	—	4,85	3,76	14,31	7,17	22	0,772	—	—	—	0,959	0,041	0,979	0,042	0,190	0,446	9,5	55	0,447	3,20	Beginn doppelter Gleitung:
8	104,5	8,3	33,2	—	—	4,855	3,645	13,88	7,54	25,5	0,749	—	—	—	0,929	0,030	0,944	0,032	0,184	0,4455	7,2	62,2	0,446	3,38	$\sin\varrho_d = 0{,}529$
9	106	9,2	36,8	—	—	4,85	3,555	13,53	7,84	27	0,730	—	—	—	0,905	0,024	0,917	0,026	0,179	0,445	5,8	68	0,445	3,49	$\frac{\cos\varrho}{\cos\varrho_d} = 1{,}605$
10	107,5	10,5	42,0	—	—	4,84	3,44	13,07	8,22	29	0,705	—	—	—	0,875	0,030	0,890	0,031	0,173	0,440	7,7	75,7	0,444	3,65	
11	109,5	11,5	46,0	—	—	4,825	3,325	12,60	8,69	32	0,680	—	—	—	0,843	0,032	0,859	0,037	0,167	0,443	8,4	84,1	0,443	3,85	$\cos\varphi_d = 45{,}5\,\%$
12	110	12,9	51,6	—	—	4,815	3,225	12,20	9,01	34,2	0,658	—	—	—	0,817	0,026	0,830	0,031	0,162	0,4425	7,1	91,2	0,442	3,98	$t_d = 0{,}19^8$
13	110	13,9	55,6	—	—	4,81	2,97	11,21	9,81	39,5	0,605	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
14	105	14,0	56,0	—	—	4,78	2,85	10,72	9,82	42,2	0,578	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
15	95	15,2	60,8	—	—	4,48	1,73	6,58	14,4	67,2	0,328	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Digitized by Google

Ferner werden die mittleren Querschnitte

$$\frac{f_m}{f_a} = \frac{f_d + f_7}{2 f_d}, \quad \frac{f_7 + f_8}{2 f_d} \ldots \text{(Spalte 15a)}$$

und die Werte $\Delta f / f_m$ (Spalte 16a) berechnet.

An Hand der Gleichung (20) der ersten Mitteilung bestimmt sich dann der Ort des Kristalls aus:

$$\sin \varepsilon_m = \sin \varepsilon_d \cdot \frac{f_m}{f_d} \text{(Spalte 17a)},$$

nachdem $\sin \varepsilon_d$ in der rechten Skale der Schablone 2 abgegriffen ist. Die Werte $\sin \varepsilon_m$ werden auf gleiche Weise im Grunddreieck (Abb. 9) eingetragen und an der linken Skale die dazugehörigen Werte $\frac{\frac{dl}{l}}{dt^*}$ abgegriffen (Spalte 18a).

Nunmehr wird nach Gleichung (23) der ersten Mitteilung die Abgleitung für jede Querschnittsstufe:

$$\Delta t^* = -\frac{dt^*}{\frac{dl}{l}} \cdot \frac{\Delta f}{f_m} \text{ (Spalte 19a)};$$

und die Gesamtabgleitungen ergeben sich zu:

$$t = t_d + \sum \Delta t^* \text{ (Spalte 20a)}.$$

Schließlich wird noch mit Hilfe der Schablone 4 (Abb. 23) für jeden Ort der Kristallachse (Abb. 9) das dazugehörige Verhältnis τ/s zwischen wirksamer Schubspannung τ und Zugspannung s abgegriffen (Tabelle 1: Spalte 18, Tabelle 2: Spalte 21a) und damit r berechnet (Tabelle 1: Spalte 19, Tabelle 2: Spalte 22a).

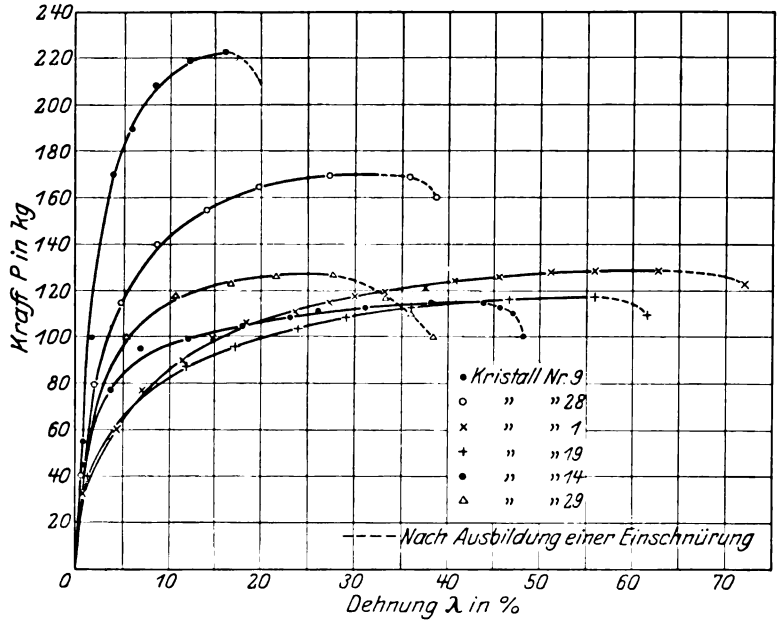


Abb. 10. Last-Dehnungskurven verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

C. Die Deformationskurven. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich auf verschiedene Arten kurvenmäßig darstellen. Es gilt, die einfachste Darstellung zu finden, der dementsprechend auch die einfachste physikalische Bedeutung zukommt.

Die übliche technologische Darstellung gibt den Verlauf der Last in Abhängigkeit von der Dehnung. Die Wiedergabe einiger solcher Kurven in Abb. 10 zeigt, wie verschiedenartig und in welchen weiten Grenzen diese Kurven verlaufen. Abgesehen von der hohen Lage der Kurven solcher Kristalle, deren Achse der Würfeldiagonalen naheliegt (Abb. 8), kann den Kurven kein systematischer Gang angesehen werden.

Digitized by Google

Ähnliches gilt für die verfeinerte technologische Darstellung, bei der entsprechend Abb. 11 die „wahre Zugspannung" über der Querschnittsverminderung[1]) [oder der entsprechenden „effektiven" Dehnung[2])] aufgetragen wird. Auch diese Kurven haben sehr verschiedenes Aussehen. Sie verlaufen innerhalb eines Bereiches von $\pm 40\%$ um eine Mittelkurve.

Die Reduktion der Zugspannung auf die wirksame Schubspannung ist bei Kristallen schon mehrfach durchgeführt worden. Taylor und Elam[3]) geben in ihrer zweiten Arbeit für mehrere Aluminiumkristalle die Kurven: Schubspannung — Dehnung bis zum Einschnürbeginn, die sehr nahe zusammenfallen. Einige unserer diesbezüglichen Kurven in Abb. 12, die wegen des nicht weiter erforschten Einflusses des Einschnürvorganges ebenfalls nur bis zur Höchstlast geführt sind, gehen dagegen noch erheblich auseinander.

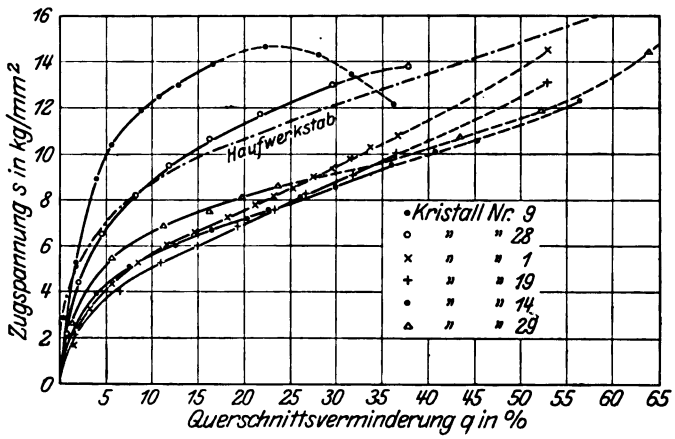


Abb. 11. Zugkurven verschiedener Aluminiumkristalle.

Die Übereinstimmung bei Taylor und Elam ist danach nur zufällig und darauf zurückzuführen, daß Kristalle solcher Orientierungen untersucht wurden, die sich auch nach unseren Versuchen sehr ähnlich verhalten. Immerhin zeigen die Kurven in Abb. 12 schon einen ähnlichen Gang und liegen erheblich näher zusammen als in den technologischen Darstellungen. Die äußersten Kurven liegen etwa $\pm 25\%$ von der Mittelkurve entfernt.

Ein nur wenig abweichendes Bild ergibt sich, wenn man nach dem Vorgange von Schmid[4]) die Schubspannung in Abhängigkeit von der auf die Längeneinheit bezogenen Abgleitung aufträgt. Auf die Wiedergabe solcher Kurven sei daher verzichtet.

Erst die Darstellung der Schubspannung über der kristallographischen Abgleitung (bezogen auf den Gleitflächenabstand 1) gibt einen höheren Grad der Übereinstimmung. Nach Abb. 13 bis 15 beträgt die äußerste Abweichung von einer Mittelkurve etwa $\pm 15\%$.

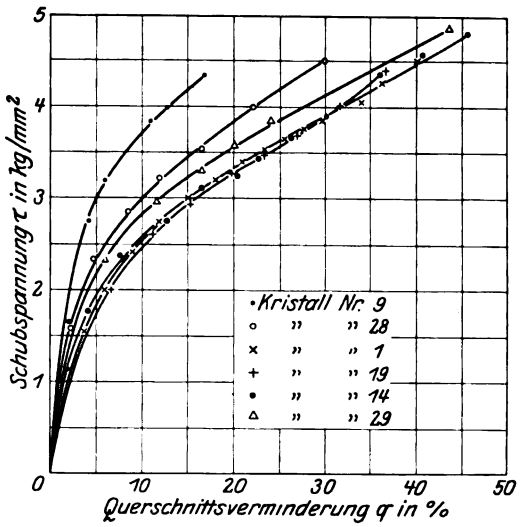


Abb. 12. Kurven: Schubspannung—Querschnittsverminderung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

Die Unterschiede reduzieren sich noch auf fast die Hälfte, wenn man entsprechend Abb. 16 alle diejenigen Kristalle unberücksichtigt läßt, die bei gleichwertigen Deformationen eine mehr als $1^1/_2$mal so große Zugspannung aufnehmen wie die Kristalle des geringsten Zugwiderstandes.

[1]) W. v. Moellendorff und J. Czochralski: Z. V. d. I. Bd. 57, S. 931—935. 1913.

[2]) P. Ludwik: Elemente der technologischen Mechanik, Berlin 1908; P. Ludwik und R. Scheu: Stahleisen Bd. 43, S. 999—1001. 1923; Bd. 45, S. 473—381. 1925.

[3]) G. J. Taylor und C. F. Elam: a. a. O.

[4]) A. a. O.

Digitized by Google

Es sind dies die Kristalle 4, 9, 26 und 28, deren Stabachsen fast in die Richtung einer Würfeldiagonale fallen (vgl. Abb. 8). Die Abweichung der übrigbleibenden Kurven von einer Mittelkurve geht mit etwa $\pm 8\%$ nur wenig über die Unterschiede bei sehr nahe beieinander liegenden

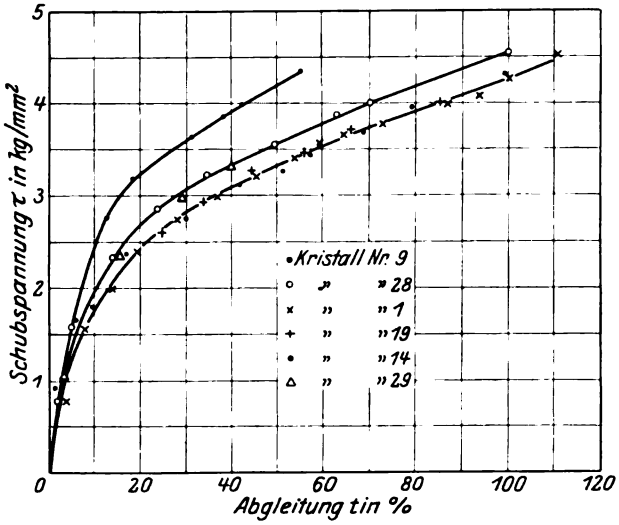


Abb. 13. Kurven: Schubspannung—Abgleitung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

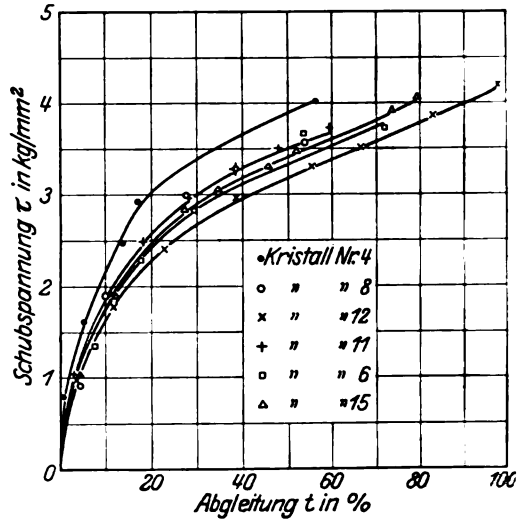


Abb. 14. Kurven: Schubspannung—Abgleitung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

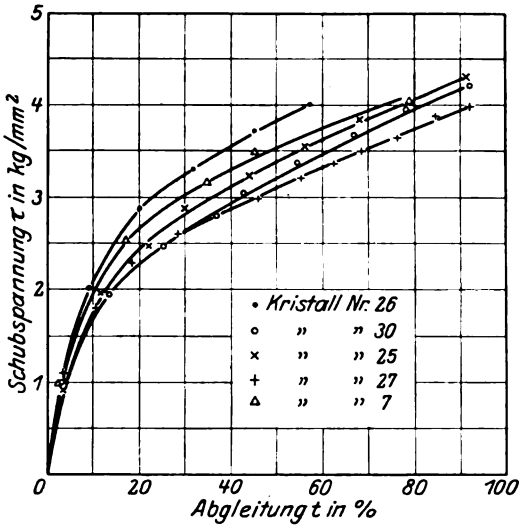


Abb. 15 Kurven: Schubspannung—Abgleitung verschieden orientierter Aluminiumkristalle.

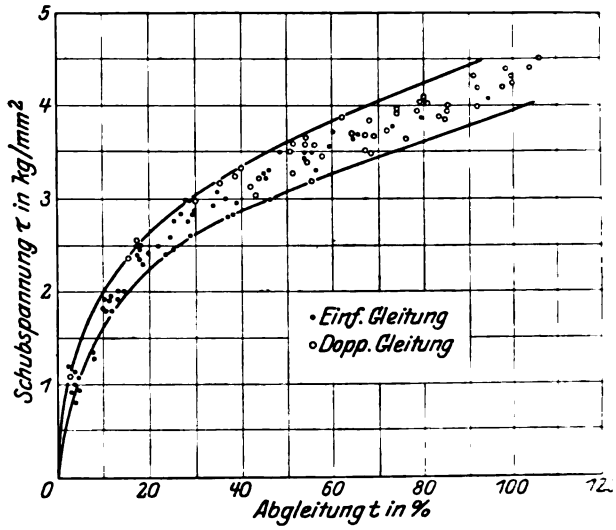


Abb. 16. Kurven: Schubspannung—Abgleitung von Aluminiumkristallen.

Kristallen hinaus[1]), während die Mittelkurve der vier Kristalle in der Oktaederecke der Abb. 8 etwa 10 bis 15% höher liegt.

Es zeigt sich also auch in der Darstellung: Schubspannung—Abgleitung noch ein über die Fehlergrenze der Versuche hinausgehender systematischer Gang insofern, als bei hoher Lage

[1]) Bemerkenswert erscheint hierbei noch die Tatsache, daß bei Kristallen mit verhältnismäßig großem Deformationswiderstand die Dehnung verhältnismäßig niedrig ist (vgl. Abb. 21 und 22); dies entspricht auch der technologischen Erfahrung.

Digitized by Google

der technologischen Kurven auch die Schubspannung (nach einer bestimmten Abgleitung) verhältnismäßig hoch ist. Die Normalspannung auf der Gleitfläche ist gleichzeitig besonders niedrig. Die Versuche reichen indes nicht aus, um zu entscheiden, ob die Normalspannung hier der maßgebende Faktor ist.

Dieser Umstand erklärt auch die eigenartige geknickte Kurvenform in Abb. 13 bis 15 von Kristallen in der Oktaederecke. Bei einfacher Gleitung ändert sich nämlich bei solchen Kristallen die Orientierung der Kristalle derart, daß das Verhältnis: Zugspannung zu Schubspannung schnell größer wird, bei doppelter Gleitung dagegen in umgekehrtem Sinne. Es findet daher mit fortschreitender Deformation zunächst eine Entfernung, dann mit einsetzender doppelter Gleitung eine Annäherung an die Kurven anders orientierter Kristalle statt.

Zu betonen ist noch die aus Abb. 16 ersichtliche gute Übereinstimmung der umgerechneten Versuchspunkte für einfache mit denen für doppelte Gleitung. Damit ist die Berechtigung des hier durchgeführten Verfahrens erwiesen, obwohl die Versuche von Taylor und Elam[1]) eine gewisse Ungleichwertigkeit der beiden bei doppelter Gleitung wirksamen Gleitbewegungen ergeben haben.

Wir haben zur Kontrolle die Orientierung der Kristallachsen im gleichmäßig gereckten Teil nach dem Verfahren von Bridgman für einige zerrissene Kristalle bestimmt. In Abb. 17 ist für zwei beliebig herausgegriffene Kristalle das Fehlerdreieck der Orientierung (als Mittel aus fünf Einzelmessungen) sowie der berechnete Einschnürbeginn eingetragen. Wegen der im nächsten Abschnitt erläuterten Beziehungen müssen die beiden Lagen annähernd zusammenfallen, was auch nach Abb. 17 der Fall ist.

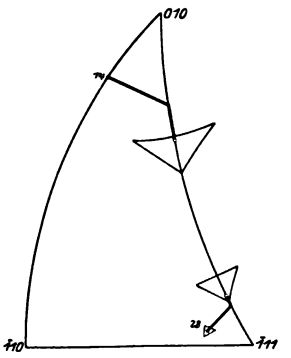


Abb. 17.
Orientierung der Kristallachse im gleichmäßig gereckten Teil der Kristallachse.
• Ausgangslage.
o Berechneter Einschnürungsbeginn.
▽ Fehlerdreieck der Orientierungsbestimmung.

Die erhebliche Unsicherheit der Orientierungsbestimmung erklärt sich daraus, daß in einem deformierten Kristall die einzelnen Kristallteile infolge von Verkrümmungen verschieden reflektieren[2]). Eine Verzerrung des Gitters ist aber nicht nachweisbar, da die Winkel zwischen den Kristallachsen unregelmäßig um 90° schwanken[3]). So ergaben die Einzelmessungen der 12 Achsenwinkel für den Kristall Nr. 14:

92, 88, 90, 88, 90, 86, 95, 90, 88, 90, 88, 90°;

für den Kristall Nr. 28:

85, 95, 90, 86, 95, 85, 94, 93, 91, 93, 92, 90°.

Im ganzen geht die Abhängigkeit der Kurven: Schubspannung — Abgleitung (Abb. 13 bis 16) von der Orientierung des Kristalles so wenig über die Genauigkeitsgrenze der Versuche hinaus, daß in erster Annäherung eine einzige Kurve für alle Kristalle als geltend angesehen werden kann. Es läßt sich aber auch die noch vorhandene Orientierungsabhängigkeit unschwer durch einen entsprechenden Ansatz berücksichtigen.

In Abb. 11 ist zum Vergleich mit den Kurven der Kristalle die Kurve eines feinkristallinen Stabes (gegl. 550°, 6 st) eingezeichnet. Sie verläuft etwa 20% unter der Kurve des festesten

---

[1]) A. a. O.

[2]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid: a. a. O.; G. Sachs und G. Fiek: Der Zugversuch, S. 104. Leipzig 1926.

[3]) Der abweichende Befund (bis 60°!) von J. Czochralski: Naturwissensch. Bd. 12, S. 425—435, 455—464. 1925, nach einem grundsätzlich gleichen Verfahren konnte von uns in keinem Falle bestätigt werden.

Digitized by Google

Kristalls. Für einen wirklichen Vergleich zwischen Kristallen und Kristallhaufwerkproben sind die Grundlagen noch nicht geschaffen; doch läßt sich den Kurven in Abb. 11 entnehmen, daß bei gleichen Zugspannungen die Kurve des Haufwerkstabes bei etwa halb so großen Querschnittsverminderungen verläuft als eine rohe Mittelkurve der Kristalle[1]). Entsprechend liegt die Festigkeit des feinkristallinen Stabes mit 9,7 kg/qmm um etwa 25% höher als der Festigkeitsmittelwert der untersuchten Kristalle (7,4 kg/qmm); die Dehnungen verhalten sich umgekehrt.

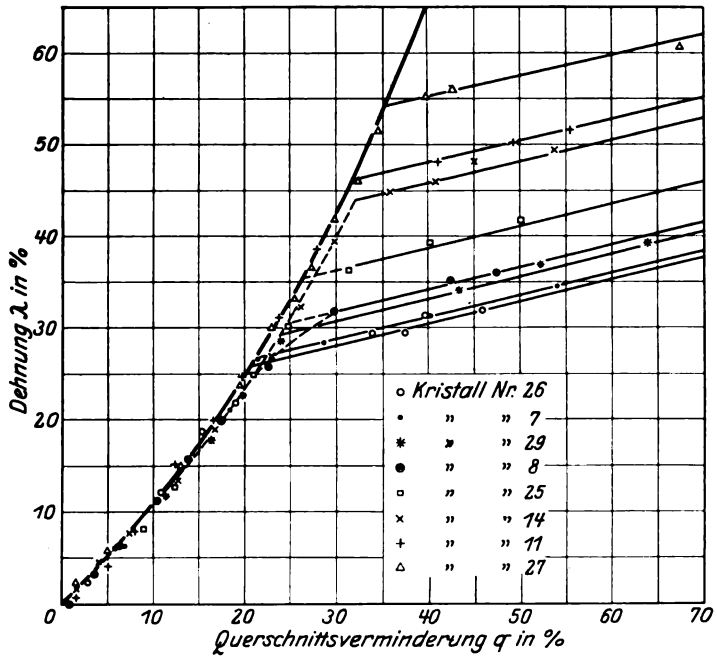


Abb. 18. Zusammenhang zwischen Dehnung (auf eine Meßlänge vom 5fachen Durchmesser) und Querschnittsverminderung von Aluminiumkristallen.
——— Theoretische Kurve für gleichmäßige Dehnung: $\lambda = \frac{q}{1-q}$.

D. Die Dehnung. Ein Aluminiumkristall dehnt sich annähernd bis zur Höchstlast gleichmäßig über seine ganze Länge[2]), bei weiterer Belastung beschränkt sich dagegen die Verformung auf eine zufällig bevorzugte Stelle, an der eine Einschnürung entsteht. Durch unmittelbare Beobachtung des Dehnungsvorganges läßt sich der Beginn der Einschnürung ebensowenig wie die Erreichung der Höchstlast genau festlegen. Nun gilt aber bis zum Beginn einer Einschnürung die aus der Volumenkonstanz hervorgehende Beziehung zwischen der Dehnung λ und der Querschnittsverminderung q:

$$q = \frac{\lambda}{1+\lambda}, \qquad (1)$$

während darüber hinaus die Querschnittsverminderung sehr viel schneller wächst als die Dehnung. Die Nachprüfung dieser Beziehung in Abb. 18 für einige Kristalle zeigt, daß die Einschnürung so plötzlich einsetzt, daß der Abschluß der gleichmäßigen Dehnung mit guter Annäherung den Kurven in Abb. 18 entnommen werden kann.

Auch aus dem Querschnitt des Stabes in einiger Entfernung von der Bruchstelle kann bisweilen die gleichmäßige Dehnung bestimmt werden[3]). Doch ist dieses Verfahren hier wegen der verschiedentlich festgestellten Ungleichmäßigkeit in der Dehnung nicht angewendet worden. Die Übereinstimmung des berechneten Einschnürbeginns mit der Orientierung des gleichmäßig gereckten Stabteiles in Abb. 17 beruht jedoch auf der angenäherten Gültigkeit dieser Beziehung.

[1]) Bei dem hexagonalen Zink sind die Unterschiede zwischen den Kurven der Kristalle und denen feinkristalliner Stäbe nach den Versuchen von M. Polanyi und E. Schmid (a. a. O.) von einer anderen Größenordnung als beim regulären Aluminium. Ähnliches gilt für die Rekristallisationsfähigkeit nach Deformationen, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

[2]) Bei einigen Kristallen fiel die Dehnung von Anfang an ungleichmäßig aus, was wahrscheinlich durch geringe Verbiegungen vor dem Versuch verursacht ist. Eine erste Versuchsreihe fiel wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde sehr ungleichmäßig aus. Die Beziehung (1) gilt aber auch dann noch für kurze Meßlängen mit ausreichender Genauigkeit.

[3]) F. Saeftel und G. Sachs: Z. Metallk. Bd. 17, S. 155–161, 258–264, 294–298. 1925.

Digitized by Google

Dagegen ist die Bruchdehnung eines Kristalles schwer eindeutig festzulegen, da die eigenartige Bruchform (Abb. 7) eine Messung willkürlich und unsicher macht. Eine physikalische Bedeutung gewinnt die Bruchdehnung auch erst, wenn der Vorgang der Einschnürung in allen Einzelheiten bekannt und berechenbar ist. In erster Annäherung kann die Bruchdehnung für eine Meßlänge von fünffachem Durchmesser 5 bis 10% größer als die gleichmäßige Dehnung angenommen werden. Und zwar ist der Unterschied nach unseren Beobachtungen um so größer, je kleiner die Festigkeit und je kleiner die gleichmäßige Dehnung ist.

Der Vorgang des Einschnürbeginns ist bei Kristallhaufwerken als Übergang in einen labilen Zustand bei Erreichung der Höchstlast faßbar[1]). Die gleichmäßige Dehnung hört annähernd zur gleichen Zeit auf, zu der die Höchstlast erreicht ist[2]). Die Querschnittsverminderung bei Erreichung der Höchstlast läßt sich der Kurve: Zugspannung—Querschnittsverminderung mit einiger Sicherheit entnehmen. Im Höchstlastpunkte schneidet die Kurventangente auf der Ordinate $q = 100\%$ den doppelten Betrag der Zugspannung im Höchstlastpunkt ab[3]). In Abb. 19 ist dieses Verfahren für drei Kristalle der Abb. 11 durchgeführt.

Die in Tabelle 3 wiedergegebene Zusammenstellung der Höchstlastdehnungen mit den nach Abb. 11 ermittelten gleichmäßigen Dehnungen zeigt, daß die Höchstlastdehnungen im Mittel um etwa 2% größer sind als die gleichmäßigen Dehnungen. Der geringe Unterschied erklärt sich zwanglos aus dem Einfluß der Geschwindigkeit[2]).

Tabelle 3. Festigkeitseigenschaften von Aluminiumkristallen.

Nr. des Kristalls	Winkel der Kristallachsen zu den drei Würfelachsen			Festigkeit σ_B	Gleichmäßige Querschnittsverminderung			Gleichmäßige Dehnung λ_g	Bemerkungen
					aus Beziehung zwischen λ u. q q_g	aus Höchstlast q_h	$\frac{q_g + q_h}{2}$		
	β_1	β_2	β_3	kg/mm²	%	%	%	%	
1	43	49	80	6,9	41 ?	40,5	40,5	68	
4	53	57	58	10,7	15 ?	21 (?)	18 (?)	22 (?)	
5	20	70	87	6,2	—	—	—	—	Dehnt sich sehr ungleichmäßig
6	21	69	83	6,3	30,5	34	32	47	Dehnt sich
7	2	83	86	6,4	21	25	23	30	ungleichmäßig
8	41	59	68	8,0	23	25	24	32	
9	51	53	58	11,5	14	17,5	16	19	
11	31	61	78	7,0	31,5	34,5	33	49	
12	37	57	75	6,9	35,5 (?)	38	37	59	
14	10	80	90	6,1	32	34	33	49	
15	16	74	90	6,2	32	35	33,5	50	
19	26	65	87	6,3	37 (?)	41,5	40 (?)	67 (?)	
23	36	60	69	7,8[5] (?)	—	—	—	—	
24	20	72	80	6,5	22	25,5	24	31	
25	33	61	70	7,3	26,5	30 (?)	28 (?)	39	
26	42	56	62	8,9[5]	20,5	23	22	28	
27	22	69	82	5,9	35	39	37	59	
28	49	54	64	9,2	27 (?)	27	27	37	
29	—	89	90	6,6	24 (?)	26	25	33	
30	39	60	71	7,2	31,5	34	33	49	

[1]) P. Ludwik: Elemente der technologischen Mechanik, S. 20. Berlin 1908.

[2]) G. Sachs: Ber. Werkstoffausschuß V. D. E. Nr. 58. 1925.

[3]) G. Sachs: Mechanische Technologie. Leipzig 1925; G. Sachs und G. Fiek: a. a. O., S. 39.

Digitized by Google

Der Beginn einer örtlichen Einschnürung ist damit schon aus den Kraftverhältnissen bei der Dehnung ohne Hinzuziehung kristallographischer Beziehungen ableitbar. Auf der Basis der kristallographischen Gesetzmäßigkeiten, die natürlich den Verlauf der Kurven bestimmen, gestaltet sich die Berechnung dieser Vorgänge erheblich verwickelter[1]).

Die zeichnerische Darstellung (Abb. 20 und 21) der Mittelwerte der gleichmäßigen Querschnittsverminderung und der hieraus nach Gleichung (1) rechnerisch ermittelten Werte der gleichmäßigen

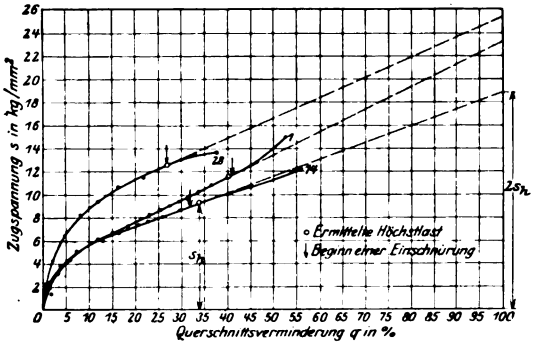


Abb. 19. Ermittelung der Höchstlast von Aluminiumkristallen aus ihren Zugkurven.

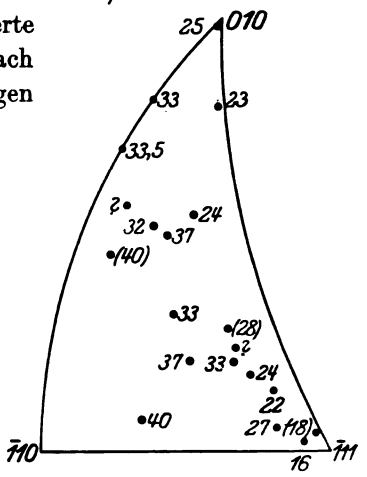


Abb. 20. Gleichmäßige Querschnittsverminderung der untersuchten Kristalle in Proz.

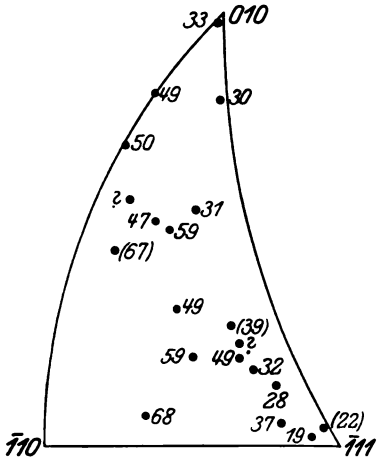


Abb. 21. Gleichmäßige Dehnung der untersuchten Kristalle in Proz.

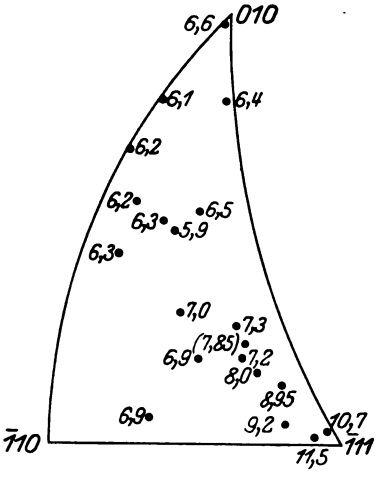


Abb. 22. Festigkeit der untersuchten Kristalle in kg/mm².

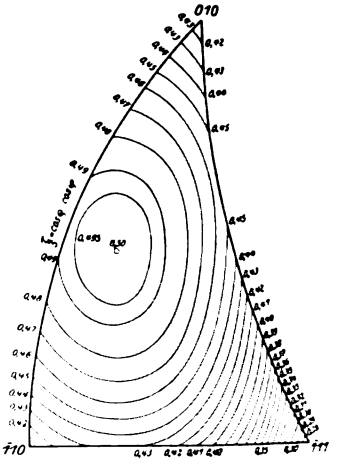


Abb. 23. Verhältnis zwischen wirksamer Schubspannung τ und Zugspannung s.

Dehnungen läßt wieder eine scharfe Abhängigkeit von der Orientierung erkennen. Die größten Dehnungswerte besitzen Kristalle in der Rhombendodekaederecke[2]), die den größten Weg bei einfacher Gleitung zurücklegen, die kleinsten Dehnungswerte solche in der Oktaederecke.

E. Die Festigkeit. Beim Zugversuch geht die Kraft durch einen Höchstwert, der — auf den ursprünglichen Querschnitt bezogen — die technische Festigkeit darstellt. Die Festigkeit ist dabei nach den Ausführungen des vorhergehenden Abschnitts lediglich ein durch die Mechanik des Zugversuchs ausgezeichneter Wert der Zugspannung. Die jeweilige spezifische Last, d. i.

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam: a. a. O.

[2]) Vgl. auch die Versuche von G. J. Taylor und C. F. Elam: a. a. O.

Digitized by Google

die technische Zugspannung[1]), ist nun in einem großen Formänderungsbereich in der Nähe der Höchstlast nur wenig von der Festigkeit verschieden. Daher müssen auch die Festigkeitswerte verschieden orientierter Kristalle annähernd die gleiche Abhängigkeit von der Orientierung aufweisen, wie die wahren Zugspannungen nach einem bestimmten Abschiebungswert, der etwa den Dehnungen bei der Höchstlast entspricht.

Tatsächlich zeigen sogar entsprechend Abb. 22 die Festigkeitswerte annähernd die gleiche Verteilung wie die Zugspannungen beim Beginn der Gleitung. Dies beruht wieder auf dem verhältnismäßig großen Widerstand der Kristalle in der Oktaederecke. Zur Veranschaulichung der Übereinstimmung ist noch einmal in Abb. 23 die Umrechnungsschablone der Zugspannungen in Schubspannungen beigegeben.

F. Die Bandbildung. Bei einfacher Gleitung verändert sich der Kreisquerschnitt in eine Ellipse, deren große Achse nahezu gleich dem Durchmesser des Kreises bleibt. Die rechnerische Behandlung in der ersten Mitteilung ergibt sogar eine Verbreiterung, die abhängig ist von der Orientierung des Kristalls; und zwar muß nach gleicher Dehnung die Verbreiterung um so größer ausfallen, je weiter der Kristall etwa von der Mitte des Grunddreiecks entfernt (nach der Würfel- und Oktaederecke hin) liegt.

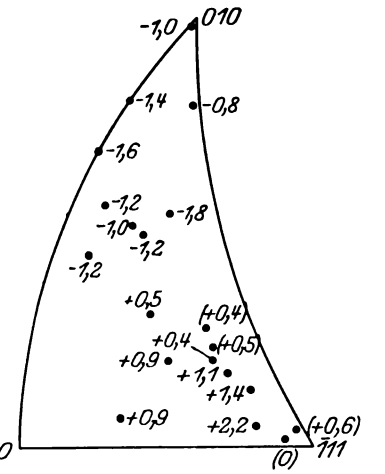


Abb. 24. Veränderung der Hauptachse der Querschnittsellipse bis zur Höchstleistung in Proz.

Der Vergleich einiger Rechenwerte mit den beobachteten in Tabelle 4 ergibt keine gute Übereinstimmung. Statt der zu erwartenden Zunahme tritt sogar, wie Abb. 24 zeigt, bei Orientierungen in der oberen Hälfte des Grunddreiecks Abnahme ein. Der Einfachheit halber ist in Abb. 24 die Änderung der größten Abmessung in Prozenten bis kurz vor Erreichung der Höchstlast eingetragen. Auch hier liegt wieder eine deutliche Abhängigkeit von der Orientierung vor.

Dieser Befund kann nur so gedeutet werden, daß an der Kristalldeformation außer den aus mechanischen Überlegungen heraus zu erwartenden Gleitvorgängen noch auf anderen Gleitsystemen in geringem Maße Bewegungen stattfinden. Ihr Anteil beträgt allerdings nur einige Prozente und macht sich daher bei den hier durchgeführten Untersuchungen nicht störend bemerkbar.

Als Beweis für die Beteiligung mehrerer Gleitsysteme am Dehnungsvorgang können auch die in Tabelle 4 mitgeteilten Abweichungen zwischen den tatsächlich beobachteten und den

Tabelle 4. Änderung der großen Hauptachse der Querschnittsellipse bei einfacher Gleitung.

Kristall-Nr.	Querschnittsverminderung q	Änderung der großen Achse		Abweichung des beobachteten vom errechneten Wert	Abweichung auf $q=25$ Proz. reduziert
		Berechnet	Beobachtet		
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
14	12	+ 1,0	— 0,4	— 1,4	— 2,9
15	22	+ 0,7	— 1,2	— 1,9	— 2,1
19	27	0,0	— 0,9	— 0,9	— 0,8
11	24	+ 0,7	+ 0,5	— 0,2	— 0,2
1	34	+ 2,9	+ 0,8	— 2,1	— 1,5
28	12	+ 2,9	+ 1,0	— 1,9	— 4,0

[1]) Die wahre Zugspannung s unterscheidet sich also von der technischen σ durch Eingehen der Dehnung λ: $s = \sigma(1 + \lambda)$.

Digitized by Google

errechneten Werten der großen Querschnittsachse angesehen werden. Um vergleichbare Werte zu erhalten, sind die Abweichungen auf gleiche Querschnittsverminderung, d. i auch annähernd gleiche Änderung der kleinen Achse bezogen (unter Zugrundelegung einfacher Proportionalität). Die Reihenfolge der Kristalle in Tabelle 4 ist so gewählt, daß die Entfernung der Stabachse von der Würfelachse ansteigt. Kristall Nr. 14 hat fast die Würfellage (vgl. Abb. 8), Kristall Nr. 28 die Oktaederlage; beide Kristalle bewegen sich damit an den Grenzen des Grunddreiecks. Dementsprechend ist bei diesen Kristallen die Bevorzugung der hauptsächlichen Gleitbewegung verhältnismäßig gering und die Abweichung vom Rechenwert in Tabelle 4 verhältnismäßig groß. Die Kristalle Nr. 10 und 11 liegen dagegen etwa in der Mitte des Grunddreiecks, wo die wirksame Gleitbewegung gegenüber den anderen möglichen viel geringere Spannungen verlangt. Der Rechenwert und der beobachtete Wert liegen daher auch nahe zusammen.

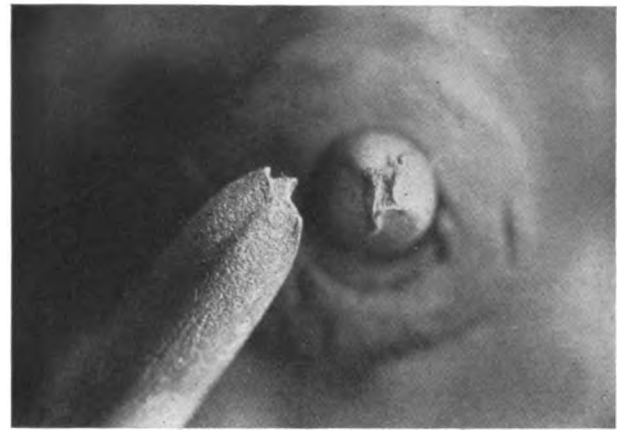


Abb. 25 Aluminiumkristall mit vierzähligem Fließkegel. (Vergr. 4,0 mal.)

Der verhältnismäßig einfache Gleitmechanismus, wie er von Taylor und Elam gefunden und hier mit Erfolg zur Auswertung der Versuche herangezogen worden ist, gilt jedoch nicht mehr bei höheren Temperaturen. Etwa oberhalb 450° nimmt bei Dehnung der Querschnitt in allen Richtungen ab. Je nach der Orientierung wird er dabei elliptisch oder ziemlich kreisförmig. An Hand von Röntgenaufnahmen nach dem Drehkristallverfahren ergab sich, daß in dem einen Falle die Achse sich in die Nähe einer Würfelachse, im anderen Falle in die Nähe einer Würfeldiagonale einstellte. Ein solches Verhalten läßt sich unschwer auf das Zusammenwirken von 4 bzw. 3 Gleitbewegungen zurückführen. Näheres darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Bei Raumtemperatur traten gelegentlich bei ausgezeichneten Orientierungen ähnliche Erscheinungen auf. In einem Falle konnte bei einem Vorversuch einwandfrei die Wirksamkeit von mehr als zwei Gleitsystemen festgestellt werden. Es handelte sich um einen Kristall, dessen Orientierung nachträglich röntgenographisch als nahezu parallel einer Würfelkante nachgewiesen wurde. In diesem Falle sind vier Gleitflächen mit je zwei Gleitrichtungen, also acht Gleitsysteme, gleichberechtigt. Der Fließkegel des zerrissenen Kristalls besitzt nun, wie Abb. 25 zeigt, eine vierzählige Achse, aber keine Symmetrieebene! Das bedeutet, daß von den acht möglichen und gleichwertigen Gleitbewegungen nur vier eingetreten sind, derart, daß auf jeder Gleitebene nur eine Gleitrichtung wirksam geworden ist. Hieraus ergibt sich die beobachtete Symmetrie.

Die Durchführung dieser Arbeit erfolgte mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften, der hierfür bestens gedankt sei.

Digitized by Google

Kristallbau und chemische Konstitution[1]).

1. Mitteilung.

Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung.

Von **K. Weissenberg**[2]).

Die Gesamtheit der experimentellen Erfahrungen über den Aufbau der Materie weist mit immer größerer Schärfe auf ihre diskontinuierliche Struktur hin. Die drei großen Forschungsgebiete Chemie, Physik und Kristallographie, denen ja in erster Linie die Erforschung des Aufbaus der Materie obliegt, kommen auf den verschiedensten und voneinander unabhängigen Wegen zu denselben Vorstellungen; auf diese Weise verschmelzen sie zu einem einheitlichen und umfassenden Bild.

Im Mittelpunkt dieses Bildes steht das Bohrsche Atommodell. Es verknüpft die drei genannten Forschungsgebiete, indem es die diskontinuierliche Struktur des Atoms, also seinen Aufbau aus Kern und Elektronen mit der diskontinuierlichen Struktur des Phasenraumes, also den Energie- und Impulsquanten, zu einem Modell vereinigt. Prinzipiell wird durch dieses Modell sowohl das gesamte chemische Verhalten, als auch das energetische, insbesondere das spektroskopische Verhalten jedes Atoms gegenüber Strahlung und Stoß geregelt und auf einfache modellmäßige Vorstellungen zurückgeführt.

Eine große Fülle chemischer, physikalischer und kristallographischer Erfahrungen wird hierbei einheitlich durch die Ganzzahligkeitsbeziehungen gedeutet, welche die Anzahl und Anordnung der Kerne und Elektronen regelt. Die Systematik aller geometrisch möglichen Konfigurationen diskreter Partikel (Kerne und Elektronen), welche im Raum-Zeit-Kontinuum entsprechend der kontinuierlichen Struktur der Materie und des Phasenraums eingebettet sind, bildet dann den vollständigen Rahmen, in welchen alle experimentellen Befunde eingeordnet werden können. Diesen Rahmen hypothesenfrei und lediglich durch geometrische Analyse der Diskontinua in systematischer Weise zu schaffen, sehen wir als die Aufgabe der geometrischen Strukturtheorie an, wie wir sie nachfolgend in großen Zügen entwickeln wollen.

Die praktische Bedeutung solcher systematischen Überlegungen liegt zunächst nicht nur in der strengen Ausschaltung aller aus dem Rahmen herausfallenden Möglichkeiten und in der Entwirrung des experimentellen Materials, sondern liegt vor allem in den in der Systematik enthaltenen heuristischen Gesichtspunkten. Die aus dieser Auffassung unmittelbar sich ergebenden Aufgaben der allgemeinen geometrischen Strukturtheorie sind:

1. Die geometrische Strukturtheorie des Raum-Zeit-Kontinuums.
2. Die geometrische Strukturtheorie des materiellen Diskontinuums, welches im Raum-Zeit-Kontinuum eingebettet gedacht ist.
3. Die geometrische Strukturtheorie des Phasenraumes.
4. Die Kombination der drei genannten Gebiete.

[1]) Die unter diesem Titel erscheinende Reihe von Mitteilungen bildet die Ausarbeitung der im August 1924 an der Berliner Universität eingereichten Habilitationsschrift. Im Auszug ist hierüber in der Zeitschr. f. Elektrochemie berichtet; die strengen Ableitungen der zugehörigen Tabellenwerte, sowie die wichtigsten Tabellen selbst sind in der Zeitschr. f. Krist. Bd. 62, S. 13ff. 1925 in zwei Mitteilungen angegeben (ebendort Literaturnachweis). Im Gegensatz zu den oben zitierten Mitteilungen sollen hier die Beweisführungen und die historischen Zusammenhänge übergangen und nur der Gedankengang, die Begriffsbildungen und die Ergebnisse dargestellt werden.

[2]) Original: Zeitschr. f. Phys. Bd. 34, S. 406. 1925.

Digitized by Google

Welche Rolle spielen nun in diesem allgemeinen Rahmen die Kristalle?

Seitdem durch die v. Lauesche Entdeckung der Röntgeninterferenzen an Kristallen der Aufbau der Materie zunächst bis zur Größenordnung 10^{-8} cm der experimentellen Forschung zugänglich geworden ist, hat die Kristallforschung für alle Zweige der Naturwissenschaft ständig an Bedeutung gewonnen.

Zunächst ergab sich aus den Röntgenaufnahmen von Debye und Scherrer, daß alle echten[1]) Festkörper aus kleinsten Kriställchen aufgebaut sind, daß also der Kristallbau den Schlüssel zum Verständnis der Festkörper überhaupt abgibt, d. h. seine Eigenschaften aus denen der Kristalle abgeleitet werden müssen. Unmittelbare Anwendung findet diese Auffassung bei allen Problemen der mechanischen Bearbeitung von Metallen, insbesondere der plastischen Deformation, deren systematische Aufklärung erst durch das Studium des kristallinen Aufbaus und seiner Veränderungen erfolgreich in Angriff genommen werden konnte.

Auch am Aufbau der organischen Natur sind die Kristalle wesentlich beteiligt, und die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, daß alle natürlich gewachsenen Fasern (Zellulose, Seide-, Muskel-, Sehnen-, Nervenfasern, Haare, Chitin usw.) aus Mikrokriställchen bestehen, welche // der Faserachse geordnet sind.

Über dieses unmittelbare praktische Interesse für Kristallforschung hinaus besteht aber auch ein begründetes theoretisches Interesse gerade für diese Körperklasse. Chemie und Physik arbeiten ja besonders erfolgreich mit bestimmten Atom- und Molekülmodellen, und die organische Strukturchemie bildet das klassische Beispiel für die Erfolge dieser Auffassung; die Kristallforschung wird nun durch das Hilfsmittel der Röntgeninterferenzen zum quantitativen Prüfstein solcher Modelle, so daß gerade die chemische Konstitutionsforschung durch Aufklärung der Kristallstrukturen gefördert werden kann.

Allgemein scheinen die Kristalle schon äußerlich durch ihren auffällig gesetzmäßigen Bau geradezu prädestiniert, modellmäßige Vorstellungen vom Aufbau der Materie zu fördern und wir werden nachfolgend zeigen können, daß von dem hier vertretenen systematischen Standpunkt die Kristalle auch als die einfachsten materiellen Objekte angesehen werden können.

Gerade im Hinblick auf die oben angedeutete, nach den verschiedensten Richtungen sich erstreckende Bedeutung der Kristallforschung schien es zweckmäßig, den Rahmen dieser Mitteilung nicht zu eng zu fassen und durch Darstellung der allgemeinen Zusammenhänge die Beziehungen der Kristallforschung zu den übrigen Zweigen der Naturforschung zu vermitteln.

Die allgemeine geometrische Strukturtheorie. Um die geometrische Strukturtheorie als einen umfassenden Rahmen für Physik, Chemie und Kristallographie aufzuzeigen, müssen wir näher auf ihre Problemstellungen, Begriffe und Methoden eingehen.

Nach dem heutigen Stand der Naturwissenschaft denken wir uns die Materie in diskontinuierlicher Weise im Raum-Zeit-Kontinuum verteilt und die Energie und Bewegungszustände der materiellen Einzelpartikel durch die aus der diskontinuierlichen Struktur des Phasenraumes abgeleiteten Energie- und Impulsquanten beherrscht. Um nun zu einer brauchbaren Beschreibung dieser Außenwelt zu kommen, müssen wir zunächst berücksichtigen, daß jede Beschreibung zunächst nicht das Objekt selbst, sondern nur seine Beziehung zu einem bestimmten Koordinatensystem angeben kann.

Das Grundproblem besteht also stets darin, die Transformationseigenschaften des zu beschreibenden Objektes anzugeben, d. h. die Frage zu beantworten: Ändert sich die von

[1]) D. h. die gegen die flüssige Phase durch einen scharfen Schmelzpunkt diskontinuierlich abgegrenzt sind: die übrigen Festkörper, z. B. Glas, bei denen dies nicht zutrifft, wird man wohl besser als unterkühlte Schmelzen auffassen und beschreiben.

Digitized by Google

einem bestimmten Koordinatensystem aus gegebene Beschreibung eines Objektes bei Änderungen des Koordinatensystems (Koordinatentransformationen) und wenn ja, wie läßt sich diese Änderung angeben? Von den Transformationseigenschaften gelangen wir unmittelbar zu einer für die Beschreibung fruchtbaren Systematik der Objekte und ihrer Eigenschaften, denn man wird stets diejenigen zu einer Gruppe vereinigen wollen, welche sich bezüglich der Beschreibung gleichartig verhalten, d. h. durch dieselben Transformationseigenschaften ausgezeichnet sind.

Berücksichtigen wir nun, daß die Transformationseigenschaften eines Objektes von allen denkbaren Koordinatensystemen aus identisch gefunden werden, so folgt, daß wir sie als eine Materialeigenschaft des Objektes selbst ansehen müssen.

Daraus ergibt sich aber: Die rein aus den Transformationseigenschaften abgeleitete Systematik ist nicht nur vom formalen Standpunkt der einfachsten Beschreibung als zweckmäßig anzusehen, sondern sie beansprucht auch eine physikalische Bedeutung, da die Transformationseigenschaften eines Objektes als vom Koordinatensystem unabhängig und somit als Materialeigenschaften des Objektes anzusehen sind.

Die Aufgabe der allgemeinen geometrischen Strukturtheorie läßt sich somit dahin präzisieren, die Transformationseigenschaften erstens des Raum-Zeit-Kontinuums, zweitens der im Raum-Zeit-Kontinuum eingebetteten Diskontinua und drittens des Phasenraumes zu studieren und auf dieser Grundlage eine erschöpfende Systematik aller Objekte und ihrer Eigenschaften herzuleiten.

Das Studium der Transformationseigenschaften des dreidimensionalen euklidischen Raumes hat zu der Unterscheidung der Skalare, Vektoren und allgemein der Tensoren beliebiger Stufe geführt, und jede zu beschreibende Eigenschaft eines Objektes muß zunächst in diese Systematik eingereiht werden, bevor ihre quantitative Beschreibung möglich ist. Die Begriffe der Skalaren, Vektoren und Tensoren lassen sich ohne Schwierigkeiten auf beliebige Kontinua, also insbesondere auch auf das vierdimensionale Raum-Zeit-Kontinuum übertragen. Die Bestimmung der Transformationseigenschaften des Raum-Zeit-Kontinuums insbesondere mit Hilfe elektrodynamischer Vorgänge hat Einstein zunächst zur speziellen und dann zur allgemeinen Relativitätstheorie geführt, welche als eine geometrische Strukturtheorie des Raum-Zeit-Kontinuums angesehen werden kann.

Für das in das Raum-Zeit-Kontinuum eingelagerte materielle Diskontinuum führen die Transformationseigenschaften zunächst zum Studium der Kristalle und ihrer Eigenschaften, wie wir es nachfolgend entwickeln wollen.

Inwieweit eine rein auf den Transformationseigenschaften des Phasenraumes aufgebaute geometrische Strukturtheorie und ihre Kombination mit den oben erwähnten die Systematik und Theorie in den Naturwissenschaften fördern kann, bleibe vorläufig dahingestellt.

In dieser Mitteilung soll nachfolgend gezeigt werden, wie sowohl die Systematik wie die Begriffsbildung der geometrischen Strukturtheorie einzig und allein aus dem Gesichtspunkt der Transformationseigenschaften entwickelt werden kann; dieser verleiht auch dem ganzen Gebiet das charakteristische Gepräge der Abgeschlossenheit und Vollständigkeit; er kennzeichnet insbesondere auch gleichsam als ein roter Faden den analytischen Weg, der vom fertigen Kristall bis zu seinen Bausteinen, den „Kristall-molekülen“ und „-radikalen“ führt.

Der umgekehrte, also synthetische Weg hingegen, welcher von den chemischen Molekülen und Radikalen in Dampf, Lösung und Schmelze bis zum fertigen Kristall führt (über diesen wird erst in einer späteren Mitteilung berichtet werden), ist aus den Transformationseigenschaften allein nicht darstellbar, vielmehr müssen dabei noch andere Materialeigenschaften der chemischen

Digitized by Google

Moleküle und Radikale berücksichtigt werden; jedoch ergibt gerade der oben erwähnte analytische Weg die entscheidenden heuristischen Gesichtspunkte, auf denen der synthetische aufzubauen hat.

Die Transformationseigenschaften. Um die Transformationseigenschaften eines Objektes allgemein zu studieren, denken wir uns das Objekt zunächst relativ zu einem beliebigen, aber bestimmten Koordinatensystem K_1 gegeben. Nun können wir der Reihe nach untersuchen, wie sich die Beschreibung des Objektes gegenüber linearen, quadratischen, kubischen und schließlich allgemeinen beliebigen Koordinatentransformationen verhält.

Alle für die Kennzeichnung der Transformationseigenschaften wichtigen Begriffsbildungen lassen sich zwanglos herleiten, wenn man für die Untersuchung der Transformationseigenschaften eines Objektes die Frage an die Spitze stellt: Welche Koordinatentransformationen s_{1n} führen ein gegebenes Koordinatensystem K_1 in alle bezüglich der Beschreibung des Objektes gleichwertigen Koordinatensysteme K_n über, derart also, daß die Beschreibung des Objektes vom Koordinatensystem K_1 aus identisch ist mit der Beschreibung des Objektes von einem der Koordinatensysteme K_n aus?

Jede Koordinatentransformation s_{1n}, die das Obige leistet, kennzeichnet eine Transformationseigenschaft des Objektes und wird Deck- oder Symmetrietransformation des Objektes genannt.

Man kann zunächst zeigen, daß im euklidischen Raume nur lineare Transformationen[1]) die oben gestellte Anforderung erfüllen, also Decktransformationen sein können, so daß wir uns auf das Studium der linearen Decktransformationen der Objekte beschränken können.

Die Theorie der linearen Transformationen lehrt nun, daß unter Aufrechterhaltung der euklidischen Maßbestimmung nur solche Decktransformationen zulässig sind, welche geometrisch als Translationen, Drehungen und Spiegelungen, sowie deren Kombinationen gedeutet werden können; diese bilden also die Grundlage für alle Begriffsbildungen und systematischen Überlegungen der geometrischen Strukturtheorie.

Die Symmetrie eines Objektes, seine Homogenität oder Inhomogenität, ferner seine Isotropie und Anisotropie sind Transformationseigenschaften, also in diesem Sinne nichts anderes als anschauliche Deutungen bestimmter Gruppen linearer Decktransformationen; wir müssen sie der Reihe nach kurz diskutieren.

Die Symmetrie. Die Symmetrie eines Objektes ist zunächst als die Gesamtheit seiner linearen Decktransformationen gegeben; sie kennzeichnet also die ganze Gruppe linearer Transformationen, welche ein beliebig gegebenes Koordinatensystem in alle bezüglich des Objektes gleichwertigen überführt.

Um eine anschauliche Vorstellung zu entwickeln, können wir so vorgehen, daß wir zuerst jede lineare Decktransformation für sich, dann ihre Wiederholungen und schließlich beliebige Gruppen linearer Decktransformationen geometrisch deuten und an einigen Beispielen illustrieren.

Es läßt sich zunächst zeigen, daß im dreidimensionalen euklidischen Raum jede Deck- oder Symmetrietransformation stets durch eine einfache geometrische Deck- oder Symmetrieoperation, und zwar als Translation, Drehung, Spiegelung des Koordinatensystems oder eine Kombination der drei genannten Operationen geometrisch gedeutet werden kann.

[1]) Man sieht dies leicht ein, wenn man berücksichtigt, daß nur lineare Transformationen gerade Linien und Ebenen wieder in gerade Linien und Ebenen transformieren können, während alle anderen notwendig zu Krümmungen führen.

Digitized by Google

Beachten wir nun, daß jedes Objekt, welches eine Decktransformation gestattet, auch deren beliebige Wiederholung — Potenz genannt — gestatten muß, so erhalten wir aus jeder Decktransformation eines Objektes durch fortgesetzte (Wiederholung) Potenzierung eine Gruppe von Decktransformationen, welche als Potenzgruppe von Decktransformationen bezeichnet wird.

Die geometrische Deutung dieser Potenzgruppen ergibt sich sofort als Wiederholung der entsprechenden Deck- oder Symmetrieoperationen und führt so zu den Deck- oder Symmetrie-elementen des Objektes.

Jedes Symmetrieelement kennzeichnet also eine Potenzgruppe von linearen Decktransformationen eines Objektes. Schließlich wird die Gesamtheit der linearen Decktransformationen bzw. Symmetrieelemente, welche ein Objekt zuläßt, als seine Deck- bzw. Symmetrie-gruppe bezeichnet.

Die Deck- oder Symmetriegruppe eines Objektes führt also ein gegebenes Koordinatensystem K_1 in alle bezüglich des Objektes gleichwertigen Koordinatensysteme, d. h. das Objekt in sich selbst über.

Einige einfache Beispiele sollen diese Begriffe veranschaulichen. Als erstes Beispiel denken wir uns einen ganz unsymmetrischen Körper, etwa eine Hand, relativ zu einem bestimmten Koordinatensystem K_1 gegeben.

In diesem Falle gibt es offenbar kein von K_1 verschiedenes Koordinatensystem, von dem aus die Hand in gleicher Weise beschrieben würde; oder anschaulich ausgedrückt: die Hand sieht von allen Seiten verschieden aus.

Als einzige Decktransformation s_{1n} ergibt sich in diesem Falle die Identitätstransformation

$$x_n = x,$$
$$y_n = y,$$
$$z_n = z,$$

welche allgemein mit C_1 bezeichnet wird.

Da außer C_1 keine Decktransformation angegeben werden kann, so ist C_1 zugleich die Deckgruppe für die Hand. Die geometrische Deutung dieser Deckgruppe geht davon aus, daß jedes Objekt durch Drehung um 360° oder ein ganzzahliges Multiplum davon, um eine beliebige Achse mit sich zur Deckung gebracht werden kann; berücksichtigt man nun, daß eine 2-, 3-, ... n-zahlige Drehachse Drehungen um $\frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3} \ldots \frac{2\pi}{n}$ und deren ganzzahlige Multipla andeutet, so wird man entsprechend eine Drehung um $\frac{2\pi}{1}$ und ihre ganzzahligen Multipla als einzählige Drehachse, also C_1 bezeichnen.

Als Symmetriegruppe, welche zur Deckgruppe C_1 gehört, ergibt sich somit eine beliebig im Raum orientierte einzählige Drehachse.

Als zweites Beispiel betrachten wir ein ungleichseitiges Dreieck, welches relativ zu einem bestimmten Koordinatensystem K_1 gegeben sei.

Denken wir uns nun das Koordinatensystem K_2 an der Ebene des Dreiecks gespiegelt, so wird es in ein anderes Koordinatensystem K_2 übergeführt, derart, daß die Beschreibung des Dreiecks von dem Koordinatensystem K_1 aus identisch ist mit der Beschreibung des Dreiecks vom Koordinatensystem K_2 aus[1]).

[1]) Die Identität der Beschreibungen folgt anschaulich daraus, daß bei der Spiegelung das Dreieck in sich selbst übergeht; man erkennt aus Beispiel 1 und 2, daß vom Standpunkt der Decktransformationen Drehung und Spiegelung nicht als prinzipiell verschiedene Symmetrieoperationen eingeführt werden müssen.

Digitized by Google

Eine Decktransformation dieses Dreiecks besteht also in der Koordinatentransformation, welche K_1 in K_2 überführt. Da außer dieser und der Identität keine weitere Decktransformation angegeben werden kann, so ist sie gleichzeitig die Deckgruppe des Dreiecks; die geometrische Deutung der Deckgruppe ergibt hier offenbar eine Spiegelebene, welche mit der Ebene des Dreiecks zusammenfällt. Kehren wir nun zu der allgemeinen Bedeutung der Symmetrie zurück.

Wir haben gezeigt, daß die Symmetrie eines Objektes der Ausdruck für eine wichtige Transformationseigenschaft des Objektes ist. Faßt man nun alle Objekte derselben Symmetrie zu je einer Gruppe zusammen, so verhalten sich alle Objekte derselben Gruppe bezüglich ihrer Beschreibung von verschiedenen Koordinatensystemen aus gleich. Die Systematik der Objekte nach ihrer Symmetriegruppe ist also vom Standpunkt der Beschreibung die zweckmäßigste, und da die Symmetriegruppe außerdem eine vom Koordinatensystem unabhängige Eigenschaft des Objektes ist, so baut sich diese Systematik zugleich auf einer Materialeigenschaft auf und es kommt ihr demnach eine physikalische Bedeutung zu. Es entsteht nun die Frage, nach welchen Gesichtspunkten die Symmetriegruppen selbst geordnet und so die Systematik der Objekte konkret gegeben werden kann.

Bei der Fülle der Beziehungen, die es zwischen den verschiedenen Symmetriegruppen gibt, werden je nach dem speziellen Zweck der Systematik verschiedene Ordnungsprinzipien bevorzugt werden, doch scheint es zweckmäßig, hier ein Ordnungsprinzip hervorzuheben, welches sich für alle Betrachtungen als äußerst fruchtbar erwiesen hat, es ist die Ordnung nach Haupt- und Untergruppen. Diese ist es, von der nachfolgend allein Gebrauch gemacht wird.

Untersucht man nämlich eine beliebige Menge von Symmetriegruppen, so zeigt sich, daß diese im allgemeinen nicht voneinander unabhängig sind, sondern einige in anderen enthalten, also Untergruppen der ersteren sind; um also eine gegebene Menge von Symmetriegruppen zu ordnen, sucht man zuerst diejenigen heraus, die in keiner anderen enthalten sind, und bezeichnet sie als Symmetriehauptgruppen mit dem Symbol $\{\Sigma\}$, sodann ordnet man die übrigen als Symmetrieuntergruppen ein.

Damit ist im wesentlichen die Systematik der Symmetriegruppen gekennzeichnet; wir müssen noch einige spezielle Fälle von Symmetrie, nämlich die Homogenität und Isotropie erläutern, welche für die ganze Systematik von grundlegender Bedeutung sind.

Anisotropie und Isotropie. Je nachdem, ob in einem Objekt Richtungsunterschiede bemerkbar sind oder nicht, bezeichnen wir es als anisotrop bzw. isotrop.

Die Isotropie ist also eine Symmetrieeigenschaft des Objektes, welche zum Ausdruck bringt, daß seine Symmetriegruppe alle Drehungen des Ausgangskoordinatensystems zuläßt. Die Anisotropie eines Objektes weist auf das Fehlen dieser Symmetrieeigenschaft hin.

Man sieht sofort, daß im strengen Sinne nur ein Kontinuum[1]) isotrop sein kann, während ein Diskontinuum prinzipiell anisotrop sein muß und nur im statistischen Sinne Isotropie zeigen kann; versucht man nämlich diskrete Partikeln so anzuordnen, daß sie in allen Richtungen die gleiche Konfiguration zeigen, so ergibt sich eine Unmöglichkeit; nur wenn die Richtungsunterschiede im Material von Punkt zu Punkt statistisch wechseln, so erhält man eine statistische Gleichwertigkeit aller Richtungen und entsprechend eine statistische Isotropie.

Da nun die Materie, entsprechend unserer heutigen Auffassung, als ein Diskontinuum angesehen werden muß, so haben wir nur anisotrope und statistisch isotrope Zustände zu erwarten, während eine strenge Isotropie fehlt[2]).

---

[1]) Z. B. der dreidimensionale euklidische Raum.

[2]) Vgl. K. Weissenberg: Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 409. 1922.

Digitized by Google

In der Tat können wir Gase, Flüssigkeiten und im gröberen Sinne auch diejenigen Festkörper, welche als ein Haufwerk ungeordneter Kristallite anzusehen sind, als statistisch isotrope Medien ansehen, hingegen sind die Einzelkristalle sowie geordnete Kristallitanordnungen, wie wir sie z. B. in allen natürlich gewachsenen Fasern (Haare, Seide, Zellulose, Chitin, Muskel, Sehnen, Nerven usw.) sowie bei plastisch deformierten Polykristallen (hartgezogenen Drähten, gewalzten Folien usw.), Gußstücken aller Art, elektrolytischen Niederschlägen usw. finden, anisotrope Medien. Die zufolge der diskontinuierlichen Struktur der Materie prinzipiell zu erwartende Anisotropie tritt somit insbesondere bei den Festkörpern in Erscheinung, weil da die Einzelpartikeln zeitlich an ihre Ruhelage gebunden sind[1]) und die Richtungsunterschiede nicht durch zeitliche, sondern höchstens durch räumliche Mittelung ausgeglichen werden können.

Als letzten Begriff diskutieren wir die Homogenität bzw. Inhomogenität eines Objektes.

Homogenität und Inhomogenität. Je nachdem, ob in einem Objekt die einzelnen Punkte voneinander unterschieden werden können oder nicht, nennen wir den Körper streng homogen oder nicht.

Die strenge Homogenität ist also eine Symmetrieeigenschaft des Objektes, welche zum Ausdruck bringt, daß zu einem bestimmten Koordinatensystem mit gegebenem Koordinatenanfangspunkt ein gleichwertiges in jedem Punkt des Objektes besteht.

Wieder erkennt man sofort, daß eine strenge Homogenität nur im Kontinuum möglich ist, während das Diskontinuum prinzipiell Ungleichwertigkeit verschiedener Punkte im Diskontinuum fordert.

Welches ist nun der höchste Grad von Homogenität, den wir für ein Diskontinuum, also für ein materielles Objekt fordern können?

Zunächst ist klar, daß wir ein unbegrenztes, d. h. nach allen Richtungen unendlich ausgedehntes Diskontinuum betrachten müssen, da jede Begrenzung notwendig eine Inhomogenität an der Stelle bedeutet.

Im unendlichen Diskontinuum können wir nun fordern, daß die Inhomogenität auf einen bestimmten endlichen (d. h. im Verhältnis zum ∞ Diskontinuum verschwindend kleinen Raum der Nichtidentität) derart lokalisiert bleibt, daß das ganze ∞ Diskontinuum bezüglich dieses Raumes der Nichtidentität als streng homogen angesehen werden kann. Ein solches Diskontinuum wird als homogenes Diskontinuum schlechthin bezeichnet, da es bezüglich des (verschwindend kleinen) Raumes der Nichtidentität sich genau so verhält wie ein streng homogenes Objekt bezüglich jedes Punktes.

Es läßt sich nun streng beweisen, daß sich der Raum der Nichtidentität in jedem homogenen Diskontinuum periodisch nach den drei Raumrichtungen wiederholen muß, so daß die homogenen Diskontinua auch als streng periodische Diskontinua bezeichnet werden können.

Auch im Diskontinuum können wir zwischen einem streng homogenen und einem statistisch homogenen Diskontinuum unterscheiden; bei ersterem ist die Periodizität streng, bei letzterem nur im statistischen Sinne erfüllt[2]).

Ein einfaches Beispiel soll diese Begriffe erläutern. Betrachten wir zunächst eine ∞ Gerade.

Im euklidischen Raum ist kein Punkt der Geraden vor einem anderen ausgezeichnet, die Gerade ist daher ein streng homogenes Kontinuum.

---

[1]) Von der Wärmebewegung und der Bewegung der Elektronen kann hierbei in erster Annäherung abgesehen werden.

[2]) Als Beispiele für streng homogene Diskontinua werden wir die reinen Kristalle, als Beispiel für die statistisch homogenen Diskontinua die Mischkristalle kennen lernen.

Digitized by Google

Haben wir nun ∞ viele diskrete Elemente einer Sorte, z. B. lauter gleiche Atome, und verteilen wir diese statistisch auf der Geraden, so entsteht ein Diskontinuum und die strenge Homogenität der Geraden ist geschwunden, denn es gibt Punkte der Geraden, die mit Atomen belegt sind, und solche, die es nicht sind; diese Gerade als Diskontinuum ist aber im statistischen Sinne homogen, da sich ein endliches Intervall angeben läßt, in welchem statistisch immer dieselbe Anzahl von Atomen liegt; je größer wir das endliche Intervall nehmen, um so besser tritt die statistische Homogenität dieses Diskontinuums zutage; die Betrachtung ändert sich nicht, wenn wir an Stelle einer Atomsorte beliebig viele verschiedene Atomsorten nehmen.

Denken wir uns schließlich auf der Geraden eine diskontinuierliche Verteilung der Atome gegeben, die nur aus der streng periodischen Wiederholung einer bestimmten endlichen Atomkonfiguration (z. B. eines chemischen Moleküls) besteht, so erhalten wir ein lineares und in bezug auf die bestimmte endliche Atomkonfiguration (chemisches Molekül) streng homogenes Diskontinuum.

Zusammenfassend ergibt sich also für die Transformationseigenschaften: Wir haben oben gezeigt, daß sich eine einfache Beschreibung der Außenwelt auf die Systematik der Transformationseigenschaften der zu beschreibenden Objekte stützen muß, und daß diese Systematik eine physikalische Bedeutung beansprucht, da die Transformationseigenschaften der Objekte von der speziellen Koordinatenwahl unabhängig und somit als Materialeigenschaften anzusehen sind: die für unseren Standpunkt wichtigsten Transformationseigenschaften Symmetrie, Isotropie und Anisotropie, Homogenität und Inhomogenität gründen sich lediglich auf die Gleich- und Ungleichwertigkeit der Koordinatensysteme für die Beschreibung eines Objektes, d. h. mathematisch ausgedrückt auf die linearen Decktransformationen. Eine Ordnung einer gegebenen Menge von Symmetriegruppen selbst ist durch die Begriffe der Haupt- und Untergruppen gegeben, wobei diejenigen Symmetriegruppen, welche in keiner anderen Symmetriegruppe der Menge vorkommen, als Symmetriehaupt-, die in anderen enthaltenen als Symmetrieuntergruppen bezeichnet werden.

Wir schließen hiermit die Betrachtungen der allgemeinen Transformationseigenschaften ab. Auf die allgemeine geometrische Strukturtheorie, wie sie auf dieser Grundlage für das Raum-Zeit-Kontinuum und die verschiedenen Diskontinua streng abgeleitet werden kann, wollen wir hier nicht eingehen, vielmehr wollen wir uns nun überlegen, wie in diesen Rahmen die spezielle geometrische Strukturtheorie der Kristalle eingegliedert ist.

Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle im Rahmen der allgemeinen geometrischen Strukturtheorie. Um von dem hier eingenommenen Standpunkt zu der speziellen geometrischen Strukturtheorie der Kristalle zu gelangen, müssen wir zunächst die Kristalle durch eine besondere Transformationseigenschaft von den übrigen Objekten der Außenwelt abheben. Diese rechtfertigt dann erst, die Kristalle als eine gesonderte Klasse von Objekten zu behandeln und eine geeignete Beschreibung derselben zu entwickeln, welche vom speziell gewählten Koordinatensystem unabhängig ist und somit die Kristalleigenschaften selbst klar zum Ausdruck bringen kann; dabei müßten wir zunächst, wie einleitend erwähnt, berücksichtigen, daß die materiellen Diskontinua in das Raum-Zeit-Kontinuum eingebettet sind. In strenger Form müßten wir daher die Theorie der materiellen Diskontinua im allgemeinen, d. h. nicht euklidischen, vierdimensionalen Raum-Zeit-Kontinuum entwickeln.

Da wir aber für die Probleme der Kristallforschung zunächst Abweichungen des dreidimensionalen Raumes von der euklidischen Geometrie, also die Krümmung des Raumes vernachlässigen können, so erscheint es zweckmäßig, durch eine Hypothese den Rahmen einzuengen.

Digitized by Google

Wir erhalten dann als erste Hypothese:

I. Für den dreidimensionalen Raum gilt in strenger Form die euklidische Geometrie.

Alle materiellen Objekte erscheinen dann in diesem Rahmen als eine räumlich diskontinuierliche Anordnung diskreter Partikeln im dreidimensionalen euklidischen Raum, deren Konfiguration sich mit der Zeit zunächst beliebig ändern kann.

Unter den möglichen Anordnungen materieller Partikeln ist nun eine bestimmte Klasse von Anordnungen dadurch ausgezeichnet, daß sie in raumzeitlicher Beziehung die höchst mögliche, d. h. streng periodische Homogenität aufweist.

Materielle Objekte, welche diesen streng periodisch homogenen Aufbau zeigen, wollen wir als Idealkristalle bezeichnen und erhalten also für sie die folgende Definition: Idealkristalle sind streng homogene Diskontinua, d. h. sie lassen in der Zeitrichtung beliebige und in drei nicht komplanaren Raumrichtungen je eine endliche von Null verschiedene Translation zu.

Das gesamte experimentelle Erfahrungsmaterial über die realen Kristalle weist nun darauf hin, daß in ihnen die durch streng periodische Homogenität ausgezeichnete Anordnung materieller Partikeln innerhalb der Meßgenauigkeit realisiert ist[1]); durch die röntgenographischen Untersuchungen ist der direkte experimentelle Beweis hierfür erbracht und gleichzeitig als Größenordnung des Raumes der Nichtidentität bei allen untersuchten Kristallen etwa 10^{-24} ccm gefunden worden. Zufolge der verschwindend kleinen Ausdehnung dieses Raumes der Nichtidentität kann jeder makroskopisch und optisch mikroskopische Kristallsplitter mit hinreichender Genauigkeit als ein räumlich homogenes, d. h. streng periodisches Diskontinuum angesehen werden. Zufolge der Wärmebewegung sind die realen Kristalle zunächst nur beim absoluten Nullpunkt im strengen Sinne als homogene Diskontinua zu bezeichnen, und auch hier könnte man noch im Zweifel sein, da die Elektronenbewegung auch beim absoluten Nullpunkt nicht zur Ruhe gekommen ist.

Es hat sich aber im ganzen Existenzbereich der realen Kristalle als fruchtbar erwiesen, in erster Annäherung ihren Aufbau so zu rechnen, als ob sie im strengen Sinne Idealkristalle wären; die weiteren Näherungen erfordern dann ein Eingehen auf die speziell vorliegenden Verhältnisse und sollen daher im Rahmen dieses Überblickes nicht näher diskutiert werden[2]).

Für den oben gekennzeichneten Standpunkt der ersten Annäherung können wir also die realen Kristalle durch dieselbe Transformationseigenschaft auszeichnen wie die Idealkristalle; damit haben wir nun den Standpunkt gefunden, von dem aus die geometrische Strukturtheorie der Kristalle systematisch abgeleitet werden kann. Wir formulieren ihn in Form einer zweiten Hypothese:

II. Kristalle sind streng homogene Diskontinua, d. h. sie lassen in der Zeitrichtung jede beliebige und in drei nicht komplanaren Raumrichtungen je eine endliche von Null verschiedene Translation zu.

Auf Grundlage der Hypothesen I und II allein läßt sich nun in strenger und erschöpfender Form die geometrische Strukturtheorie der Kristalle entwickeln[3]).

[1]) Vgl. hierzu K. Weissenberg: Zeitschr. f. Krist. Bd. 62, S. 42ff.

[2]) Abweichungen der realen Kristalle von den Idealkristallen machen sich insbesondere bei Mischkristallen geltend; für diese müssen wir zur Berechnung der zweiten Annäherung eine eigene Strukturtheorie entwickeln.

[3]) Meistens wird zur Ableitung der geometrischen Strukturtheorie nur die Hypothese I abgegeben und die Hypothese II als trivial weggelassen. Wir möchten ihre Hervorhebung aber trotzdem für zweckmäßig halten, weil gerade die wesentlichsten Aussagen der geometrischen Strukturtheorie, z. B. das Fehlen von 5, 7 und höher zähligen Achsen, nicht aus der Hypothese I allein, also nicht aus einer allgemeinen homogen diskontinuierlichen Verteilung der materiellen Partikeln, sondern nur im Zusammenhang mit der Hypothese II abgeleitet werden können.

Digitized by Google

Durch diese beiden Hypothesen sind nun die Kristalle durch eine ihnen allein zukommende Transformationseigenschaft gegen die übrigen materiellen Objekte abgegrenzt und erfordern demnach eine gesonderte Beschreibung, wie sie als geometrische Strukturtheorie der Kristalle in den nächsten Mitteilungen entwickelt wird.

Dem Elektrophysik-Ausschuß und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der van't Hoff-Stiftung danke ich für die Bewilligung der Geldmittel, welche das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichten.

Kristallbau und chemische Konstitution.

2. Mitteilung.

Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle.

Von **K. Weissenberg**[1]).

Die ersten Vorstellungen über den Bau der Kristalle stammen von R. J. Hauy (1782) und T. Bergmann (1782). Sie denken sich jeden Kristall aufgebaut aus kleinsten, lückenlos und parallel aneinander gefügten Parallelepipeden.

Der Grundgedanke dieser Vorstellung findet sich wesentlich verfeinert bei Bravais (1848) wieder; er findet dabei 14 verschiedene Gittertypen, je nach der Form des kleinsten Parallelepipeds, durch dessen translatorische Wiederholung der ganze Kristall aufgebaut werden kann.

Dieser Weg führt direkt auf das allgemeine Problem der regulären Raumteilung.

Ein anderer Gedankengang knüpft an die Vorstellungen von L. A. Seeber (1824) über reguläre Punktverteilungen an und führte schließlich zu der klassischen Arbeit von A. Bravais, der sämtliche Typen regulärer Punktverteilungen ableitete, indem er untersuchte, auf wieviel verschiedene Weisen ein Punkt nach allen drei Raumrichtungen periodisch wiederholt werden kann.

Dabei entsteht durch translatorische Wiederholung eines Punktes nach einer Raumrichtung eine Bravaissche Punktreihe, nach zwei Raumrichtungen ein Bravaissches Punktnetz, nach allen drei Raumrichtungen ein Bravaissches Punktschar.

Man erkennt sofort, daß es in jeder Bravaisschen Punktschar unendlich viele verschiedene Punktreihen und Punktnetze gibt; diese entsprechen den möglichen Kristallkanten bzw. Kristallflächen, wobei die Belegungsdichte als Merkmal ihrer Wichtigkeit für den Kristallhabitus angesehen werden kann. Die Gitterpunkte einer Bravaisschen Schar können stets als Eckpunkte von Parallelepipeden gedacht werden.

Je nach der Symmetrie dieser Parallelepipede kann man sieben, und nur sieben verschiedene Arten unterscheiden. Man nennt diese die sieben Kristallsysteme.

Das kleinste derartige Parallelepiped höchster Eigensymmetrie wird als der Elementarkörper bezeichnet; seine Symmetriegruppe liegt parallel zu der Symmetriegruppe des Kristalls, bestimmt also die Richtungen höchster Symmetrie, d. h. die Hauptachsen des Kristalls. Es läßt sich nun beweisen, daß die Kanten des Elementarkörpers mit den kürzesten Translationsperioden des Bravaisgitters identisch, oder die Flächen- bzw. Raumdiagonalen ganze Multipla obengenannter Perioden sind. Im ersten Fall heißt der Elementarkörper einfachprimitiv, im letzteren Fall heißt er mehrfachprimitiv oder auch zentriert, und man spricht insbesondere von flächen- bzw. raumzentrierten Elementarkörpern.

[1]) Original: Zeitschr. f. Phys. Bd. 34, S. 420. 1925.

Digitized by Google

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse der Bravaisschen Untersuchung folgendermaßen aussprechen:

Die nach den drei Raumrichtungen periodisch sich wiederholenden Punktscharen können bezüglich ihrer Symmetrie in sieben Systeme, die sogenannten Kristallsysteme, aufgeteilt werden, da in einigen Kristallsystemen der Elementarkörper auch zentriert sein kann, so erhalten wir insgesamt 14 verschiedene Elementarkörper.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die sieben Kristallsysteme.

Nr.	Kristallsystem	Nr.	Kristallsystem
1	Triklin	5	Hexagonal
2	Monoklin	6	Tetragonal
3	Rhombisch	7	Kubisch
4	Trigonal rhomboedrisch		

Gestützt auf diese Vorarbeiten von Bravais sowie auf die Arbeiten zahlreicher anderer Forscher hat schließlich A. Schoenflies (1891) in seinem Buch sowie gleichzeitig und unabhängig auch Graf v. Fedorow den durch die in der ersten Mitteilung erwähnten Hypothesen I und II gekennzeichneten Standpunkt eingenommen und eine erschöpfende Systematik der Kristalle lediglich vom Standpunkt ihrer Transformationseigenschaften gegeben. Die grundlegende Bedeutung einer allein auf den Transformationseigenschaften der Objekte aufgebauten Systematik ist ja bereits oben eingehend erläutert worden.

Es sei nur erwähnt, daß die obige kurze historische Einleitung, welche die Arbeiten von Hauy bis Schoenflies umfaßt, nur der Anschaulichkeit wegen hier an die Spitze gestellt wurde. Im Rahmen der nachfolgend diskutierten, rein auf den Transformationseigenschaften aufgebauten erschöpfenden Systematik sind ihre Ergebnisse selbstverständlich enthalten, doch schien es zweckmäßig, erst einen kurzen Überblick über das ganze Gebiet zu geben[1]).

Die Systematik der Kristalle. Durch die Postulate I und II ist eine bestimmte Klasse von Objekten, Kristalle genannt, durch eine Transformationseigenschaft ausgezeichnet und so gegen die übrigen abgegrenzt. Für diese scharf abgegrenzte Klasse von Objekten läßt sich eine erschöpfende Systematik ableiten, indem wir die Frage an die Spitze stellen:

Welche voneinander verschiedenen Transformationseigenschaften sind mit den Postulaten I und II verträglich?

In der ersten Mitteilung haben wir gesehen, daß die Transformationseigenschaften eines Objekts wesentlich durch die Gruppe seiner linearen Decktransformationen oder ihrer geometrischen Deutung, der Symmetriegruppe Σ, bestimmt sind, so daß die eingangs gestellte Frage darauf hinausläuft, mit Hilfe der Theorie der linearen Transformationen alle für Kristalle zulässigen Symmetriegruppen (Raumsysteme genannt) abzuleiten und systematisch zu ordnen.

Die beiden Hypothesen, auf denen das ganze Gebäude der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle ruht, sind die folgenden:

I. Für den dreidimensionalen Raum gilt in strenger Form die euklidische Geometrie.

II. Die Kristalle sind streng homogene Diskontinua, d. h. sie lassen in der Zeitrichtung jede beliebige und in drei nicht komplanaren Raumrichtungen je eine endliche, von Null verschiedene Translation zu.

[1]) Eine ausführliche Darstellung der historischen Entwicklung kann im Rahmen dieser Mitteilung nicht gegeben werden; vgl. hierzu A. Schoenflies: Kristallsysteme und Kristallstrukturen. P. Niggli: Geom. Kristallographie des Diskontinuums (Leipzig, Bornträger, 1919), R. Wyckoff: The anal. expression of the results of the theory of Space-groups (Washington 1922).

Digitized by Google

Entsprechend der Hypothese II muß jede dieser Symmetriegruppen drei nicht komplanare Translationen t_1, t_2 und t_3 enthalten und wird daher mit dem Symbol Σ_{III} bezeichnet. Das Ergebnis der Untersuchung der linearen Transformationseigenschaften der Kristalle läßt sich nun nach A. Schoenflies dahin zusammenfassen:

Es gibt 230, und nur 230 voneinander verschiedene Σ_{III}; alle Kristalle mit derselben Symmetriegruppe Σ_{III} haben dieselben Transformationseigenschaften und werden daher in einer Gruppe — Raumgruppe genannt — gesammelt.

Die systematische Ordnung dieser 230 Symmetriegruppen Σ_{III} ist lediglich im Hinblick auf die speziellen makro- und mikroskopischen Untersuchungsmethoden durchgeführt worden, hat also mehr praktisches als theoretisches Interesse; der Vollständigkeit halber wird jedoch hier darüber kurz berichtet.

Die Zusammenfassung der 230 Symmetriegruppen Σ_{III} zu größeren Kategorien geschieht von dem Gesichtspunkt aus, daß man mit den verschiedenen makro- und optisch-mikroskopischen Untersuchungsmethoden nicht alle 230 Σ_{III} voneinander unterscheiden kann und daher die bezüglich einer bestimmten Untersuchungsmethode ununterscheidbaren je in einer Kategorie sammeln wird.

Betrachten wir zu diesem Zweck die Translationen in den 230 Symmetriegruppen Σ_{III}.

Die in jeder der 230 Σ_{III} enthaltenen Translationen bilden je eine Gruppe, da die Zusammensetzung zweier Translationen stets wieder eine Translation ergibt. Läßt man nun auf einen Punkt je eine Gruppe von Translationen wirken, so entsteht eins der 14 Bravais-Gitter.

Entsprechend den Winkeln und Längenverhältnissen der Translationen lassen sich, wie Bravais gezeigt hat, 14, und nur 14 verschiedene Typen unterscheiden.

Die 230 Raumsysteme werden also zunächst entsprechend ihrer Translationsgruppe in die 14 Bravais-Gittertypen eingeordnet.

Berücksichtigen wir, daß die Translationen im Kristall von der Größenordnung 10^{-8} cm. also für die makroskopischen und gewöhnlichen (optisch-) mikroskopischen Untersuchungen nicht wahrnehmbar sind, so erhalten wir alle voneinander optisch-mikroskopisch unterscheidbaren Symmetriegruppen, indem wir alle Translationen gegen Null konvergieren lassen, also

$$\lim t_1 = \lim t_2 = \lim t_3 = 0 \text{ setzen.}$$

Bei diesem Übergang der Kristalle vom homogenen Diskontinuum zum „Scheinkontinuum" gehen die 230 Symmetriegruppen Σ_{III} in 32 Symmetriegruppen ohne Translation Σ_0 und die 14 Bravais-Gitter in sieben voneinander unterscheidbare Systeme über. Die 32 Symmetriegruppen Σ_0 werden der makroskopisch und optisch-mikroskopischen Kristallographie als die 32 Kristallklassen zugrunde gelegt; sie werden in die sieben Kristallsysteme eingeordnet, welche aus den 14 verschiedenen Bravais-Gittertypen abgeleitet werden.

Rückblickend haben wir also folgende Systematik erhalten:

Die Kristalle können zunächst in sieben verschiedene Kristallsysteme eingeteilt werden, bei diesen kann man durch optisch-mikroskopische Untersuchungen 32 Kristallklassen unterscheiden; geht man von den optischen zu den röntgenographischen Untersuchungsmethoden über, so werden die Translationen merkbar, und die grobe Systematik der 32 Kristallklassen wird in die detaillierte Systematik der 230 Raumgruppen zergliedert, welche in 14 Bravais-Gittertypen eingeordnet werden können. Damit ist prinzipiell die Systematik der Kristalle beendet, da die 230 Raumgruppen bereits alle überhaupt unterscheidbaren Symmetriemöglichkeiten im homogenen Diskontinuum erschöpfen.

Digitized by Google

Was leistet nun diese Systematik? Wie bereits eingangs bemerkt, beansprucht die aus den Transformationseigenschaften abgeleitete Systematik physikalische Bedeutung. In der Tat läßt sich leicht zeigen, daß sie nicht ein leerer Formalismus ist, sondern experimentell quantitativ prüfbare physikalische Aussagen macht.

Das erste, und man möchte fast sagen Triviale, was diese Systematik leistet, ist eine übersichtliche und für die Kristallbeschreibung zweckmäßige Ordnung des gesamten experimentellen Materials der makroskopischen, optisch-mikroskopischen und röntgenographischen Vermessungen der Kristalle, wobei die Systematik gleichsam als Kartothekregister fungiert. In diesem Zusammenhang tritt sofort eine wichtige experimentell prüfbare Folge der Hypothesen I und II zutage.

Die erschöpfende Systematik der 230 Raumgruppen enthält nämlich keinen Platz für Kristalle mit einer fünf-, sieben-, oder höherzähligen Achse, ihre Existenz wäre somit ein Widerspruch mit den erwähnten Hypothesen. Es ist nun ein wesentlicher Erfolg der Theorie, daß, obwohl fünfzählige Symmetrien in der Natur, insbesondere bei Pflanzen, keine Seltenheit sind, niemals ein Kristall mit einer derartigen Symmetrie gefunden werden konnte.

Aber nicht nur in dieser negativen Form der Struktureinschränkung haben sich die obigen Hypothesen bewährt, sondern es konnten aus ihnen auch quantitative Folgerungen gezogen werden, welche bei der röntgenographischen Kristallbestimmung experimentell geprüft und bestätigt werden konnten[1]).

Auch die empirisch bekannten Gesetze der makroskopischen Kristallographie, nämlich die Konstanz der Winkel zwischen Kristallflächen und Kanten, sowie das Gesetz der rationalen Indizes ergeben sich als strenge Konsequenzen der Theorie. Trotz dieser großen Erfolge schien aber die geometrische Strukturtheorie der Kristalle prinzipiell nicht in der Lage, gerade diejenigen Fragen zu beantworten, welche vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus am meisten interessieren, nämlich die Fragen nach den Zusammenhängen zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften.

Es schien, daß diese Fragen erst dann erfolgreich diskutiert werden können, wenn nicht nur die Lagen der Atomschwerpunkte, sondern insbesondere die Elektronenkonfiguration im Kristall experimentell bestimmbar wären, aber auch in diesem günstigsten Fall durfte man nicht hoffen, durch die geometrische Strukturtheorie weiterzukommen, da gerade bezüglich der Elektronenkonfiguration ihre Grundhypothese II unsicher erschien; gemäß den Bohrschen Vorstellungen mußten ja die Elektronen in dauernder Bewegung sein, und man war unsicher, ob man sich vorstellen sollte, daß bezüglich der Elektronenkonfiguration der Kristall als streng homogen oder nur als statistisch homogen anzusehen sei.

Aus all dem gewann man den Eindruck, daß die geometrische Strukturtheorie der Kristalle lediglich formal geometrische Bedeutung habe und prinzipiell nichts über die physikalisch-chemischen Fragen des Kristallbaus, also nichts über „Kristallmoleküle“ und „Kristallradikale“ aussagen könne, da diese nur durch die Elektronenkonfiguration im Kristall definiert wären und gerade bezüglich der Elektronenkonfiguration die Anwendbarkeit der geometrischen Strukturtheorie unsicher schien.

Diese Auffassung erschien auch noch dadurch gestützt, daß die Einordnung der Kristalle in das Schema der Kristallklassen und Raumgruppen keineswegs immer die im Kristallbau ähnlichen Stoffe in je einer Gruppe vereinigte und die stark verschiedenen in verschiedene Gruppen fielen; wohl gab es Fälle, daß sehr ähnliche Substanzen in derselben Raumgruppe kristallisieren, aber vielfach finden sich ähnliche Substanzen in verschiedenen Gruppen, und umgekehrt finden

[1]) Vgl. hierzu K. Weissenberg: Zeitschr. f. Krist. Bd. 62, 1. Mitteilung.

Digitized by Google

sich in derselben Gruppe Substanzen mit wesentlich verschiedenem Kristallbau und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Ein markantes Beispiel dieser Art sind die Kristalle von Cu und NaCl, welche, obwohl gänzlich verschieden in Kristallbau, Habitus und Kohäsion, trotzdem in derselben Raumgruppe O_h^5 kristallisieren. — Im Gegensatz zu den oben erwähnten Anschauungen wollen wir nun nachfolgend zeigen, daß die lediglich auf die Transformationseigenschaften der Kristalle gegründete geometrische Strukturtheorie ohne Einführung einer Hypothese und ohne Kenntnis der Elektronenkonfiguration für die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften eine ebenso erschöpfende Systematik liefert wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle selbst.

Die genauere Untersuchung zeigt nämlich, daß die Systematik der 230 Raumgruppen nur zu grob ist und daß durch die Aufdeckung ihrer Feinstruktur die oben gesuchten Zusammenhänge klar hervortreten. Diese Feinstruktur wird in erschöpfender Weise freigelegt, indem wir für jede mit einem homogenen Diskontinuum verträgliche Symmetriegruppe nach den in ihr als Untergruppen enthaltenen Symmetriegruppen fragen.

Wir werden zeigen können, daß der so ermittelte Feinbau der Symmetriegruppe eines Objekts ein getreues Abbild ist für den gesuchten Feinbau des Objekts selbst.

Dieser Feinbau der Symmetriegruppen wurde nun erschöpfend durch ein Tabellenwerk I gegeben, welches für jede im Diskontinuum mögliche Symmetriegruppe alle in ihr enthaltenen Symmetriegruppen nach Haupt- und Untergruppen geordnet angibt.

Durch das Tabellenwerk I ist nun gleichzeitig eine Klassifikation der Punkte, Geraden und Ebenen im Diskontinuum gegeben, indem diejenigen Punkte, Geraden und Ebenen, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der betreffenden Raumgruppe ist, vor den übrigen invariant[1]) ausgezeichnet sind und als Hauptpunkte, -geraden und -ebenen bezeichnet werden; diese bilden mit ihren strukturell gleichwertigen den Inhalt der erschöpfenden Systematik der Hauptgitter, welche als Verfeinerung der Systematik der 230 Raumgruppen den Feinbau der Kristalle zum Ausdruck bringen und so den gesuchten Rahmen für die strenge Diskussion der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften abgeben.

Der wesentliche Inhalt des Tabellenwerkes I ist demnach gegeben durch:

A. die erschöpfende Darstellung der Feinstruktur der Symmetriegruppen durch Angabe aller in einer Symmetriegruppe enthaltenen Untergruppen und

B. die erschöpfende Systematik aller Hauptgitter.

Wir geben nachfolgend einen Überblick über dieses Tabellenwerk und schließen damit die Systematik der Kristalle ab.

Überblick über das Tabellenwerk I.

A. Die Symmetriegruppen und ihre Feinstruktur.

Es gibt im Diskontinuum vier, und nur vier verschiedene Kategorien von Symmetriegruppen, Σ_{III}, Σ_{II}, Σ_{I} und Σ_{0}, je nach der Anzahl 3, 2, 1 oder 0 linear unabhängiger Translationen, welche sie enthalten.

Dementsprechend besteht das Tabellenwerk I aus vier Teilen, auf die wir etwas genauer eingehen müssen, da sie die Grundlage für alle folgenden Überlegungen bilden.

[1]) D. h. unabhängig vom Koordinatensystem, also invariant gegenüber beliebigen Koordinatentransformationen.

Digitized by Google

Der erste Teil behandelt die Symmetriegruppen Σ_0. Es gibt 32, und nur 32 verschiedene Symmetriegruppen[1]) Σ_0, und jede Σ_0 kann als Untergruppen nur Symmetriegruppen Σ_0 enthalten. In diesem Teil wird also jede Symmetriegruppe Σ_0 als Symmetriehauptgruppe mit dem Symbol $\{\Sigma_0\}$ betrachtet, und alle in ihr enthaltenen Σ_0 werden zusammengestellt[2]).

Der zweite Teil behandelt die Symmetriegruppen Σ_I.

In einer Symmetriegruppe Σ_I können nun nur Σ_I und Σ_0 als Untergruppen enthalten sein. In diesem Teil wird also jede Symmetriegruppe Σ_I als Symmetriehauptgruppe $\{\Sigma_I\}$ angesehen und alle in ihr enthaltenen Σ_I angegeben. Die Angabe der in $\{\Sigma_I\}$ enthaltenen Σ_0 wird aber jetzt wesentlich einfacher, da nicht mehr alle Σ_0, sondern nur die in $\{\Sigma_I\}$ enthaltenen Hauptsymmetriegruppen $\{\Sigma_0\}$ angegeben werden müssen; die übrigen in $\{\Sigma_I\}$ enthaltenen Σ_0 sind ja gleichzeitig in einer der angeführten Σ_0 enthalten, können also dem ersten Teil entnommen werden.

Der dritte Teil behandelt analog die Symmetriegruppen Σ_{II}.

In einer Symmetriegruppe Σ_{II} können als Untergruppen nur Symmetriegruppen Σ_{II}, Σ_I und Σ_0 vorkommen. In diesem Teil wird also jede Symmetriegruppe Σ_{II} als Symmetriehauptgruppe $\{\Sigma_{II}\}$ betrachtet, und alle in ihr enthaltenen Σ_{II} werden angegeben; die Angabe der in $\{\Sigma_{II}\}$ enthaltenen Σ_I und Σ_0 wird wieder entsprechend vereinfacht, indem in diesem Teil nur die in $\{\Sigma_{II}\}$ enthaltenen Hauptsymmetriegruppen $\{\Sigma_I\}$ und $\{\Sigma_0\}$ angeführt werden, und die übrigen wieder dem zweiten bzw. ersten Teil des Tabellenwerkes entnommen werden können.

Der vierte und letzte Teil endlich behandelt analog die 230 Symmetriegruppen Σ_{III}, d. h. die Symmetriegruppen der Kristalle.

Analog wie oben ergibt sich, daß Σ_{III} als Untergruppen Σ_{III}, Σ_{II}, Σ_I und Σ_0 enthalten kann; dieser Teil kann sich wieder begnügen, für jede $\{\Sigma_{III}\}$ alle in ihr enthaltenen Σ_{III} sowie alle in Σ_{III} enthaltenen Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_{II}\}$ $\{\Sigma_I\}$ und $\{\Sigma_0\}$ anzugeben; die übrigen in $\{\Sigma_{III}\}$ enthaltenen Σ_{II}, Σ_I und Σ_0 lassen sich dann dem 3., 2. und 1. Teil des Tabellenwerkes entnehmen[3]).

B. Die Systematik der Hauptgitter.

Durch die Ordnung der Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III}, welche in der Symmetriegruppe des Kristalls enthalten sind nach Haupt- und Untergruppen, ist auch eine Klassifizierung und Ordnung der in jeder Raumgruppe zulässigen Punkt-, Geraden- und Ebenengitter vorgeschrieben. Um diese abzuleiten, müssen wir auf die Punktlagen im Diskontinuum und die aus ihnen durch die Symmetrieoperationen gebildeten Gitter strukturell gleichwertigen Punktlagen näher eingehen:

Wir denken uns zunächst einen Kristall einer bestimmten Raumgruppe (R.G.) gegeben. Da die Symmetriegruppe Σ_{III} des Kristalls durch die Raumgruppe bestimmt ist, so können wir uns explizite alle Symmetrieelemente der R.G. im Raum einzeichnen; zufolge der streng periodischen Homogenität des Diskontinuums tritt jedes Symmetrieelement in einer äquidistanten Parallelschar auf, so daß der ganze unendliche Raum von solchen Parallelscharen erfüllt ist.

Eine beliebige Punktlage im Raum des Diskontinuums kann nunmehr relativ zu diesen Symmetrieelementen durch Angabe ihrer Symmetrie, ihrer Zähigkeit und ihres Freiheitsgrades beschrieben werden, dabei ergibt sich:

---

[1]) Es sind dies dieselben 32 Symmetriegruppen, die wir als die 32 Symmetriegruppen der Kristallklassen kennengelernt haben.

[2]) Vgl. K. Weissenberg: Zeitschr. f. Krist. Bd. 62, 2. Mitteilung, Tab. 5 und 6.

[3]) Vgl. K. Weissenberg: Zeitschr. f. Krist. Bd. 62, 1. Mitteilung, Tabelle 4, sowie 2. Mitteilung, Tabellen 9 und 13.

Digitized by Google

1. Die Symmetrie einer Punktlage im Diskontinuum.

Jeder Punktlage P im Diskontinuum kommt eine bestimmte Symmetrie zu; diese läßt sich durch die Symmetriehauptgruppe S_p der Punktlage P eindeutig kennzeichnen, welche alle und nur die Symmetrieelemente enthält, welche P und das Diskontinuum nur in sich überführen; die Symmetrie von S_p wird Symmetriebedingung von P genannt. Die Symmetriegruppe einer Punktlage P wird Punktsymmetriegruppe S_p genannt. Der Schnitt σ aller Symmetrieelemente von S_p wird Symmetriegebiet von P genannt.

Im obigen geometrischen Bild läßt sich für jede Punktlage P die zugehörige Symmetriegruppe S_p direkt ablesen; sie besteht nämlich aus allen und nur den Punktsymmetrieelementen, welche sich in P schneiden.

Man erkennt sofort, daß S_p stets eine von den Symmetriegruppen Σ_0 sein muß, welche in der Symmetriegruppe Σ_{III} des Diskontinuums enthalten ist[1]), und man bezeichnet nun diejenigen Σ_0, welche Symmetriegruppen einer Punktlage im Diskontinuum sind[2]), kurz als Punktsymmetriegruppen S_0.

In jeder Raumgruppe R.G. mit der Symmetriegruppe Σ_{III} (R.G.) sind nun gemäß Tabellenwerk I, 4. Teil, unter den in Σ_{III} (R.G.) enthaltenen Symmetriegruppen Σ_0 bestimmte als Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i=1, 2 \ldots i \ldots i_1$) ausgezeichnet. Hierdurch sind nun auch unter allen möglichen Punktlagen im Diskontinuum diejenigen als Hauptpunktlagen ausgezeichnet, deren Symmetriegruppe S_p mit einer der Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i=1, 2 \ldots i \ldots i_1$) der R.G. identisch ist. Wir definieren also die Hauptpunktlagen oder kurz die Hauptpunkte einer R.G. folgendermaßen:

Jede Punktlage, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der betrachteten Raumgruppe R.G. ist, soll als Hauptpunkt $\{P\}$ der R.G. bezeichnet werden.

2. Der Freiheitsgrad einer Punktlage im Diskontinuum. Jeder Punktlage P und jeder Symmetriegruppe S_p wird ferner im Diskontinuum der Freiheitsgrad f zugeordnet, der dem Freiheitsgrad der Punktlage im Schnitt σ aller Punktsymmetrieelemente von S_p zukommt; je nachdem also σ ein Punkt, eine Gerade, eine Ebene oder der dreidimensionale Raum ist, hat f die Werte 0, 1, 2 oder 3.

3. Die Zähligkeit einer Punktlage im Diskontinuum. Läßt man auf eine beliebige Punktlage P alle Symmetrieoperationen der Symmetriegruppe Σ_{III} (R.G.) der betrachteten Raumgruppe R.G. wirken, so entsteht durch kaleidoskopartige Vervielfältigung ein unendliches Raumgitter strukturell gleichwertiger Punkte; die Anzahl solcher Punkte pro Elementarkörper wird Zähligkeit der Punktlage P genannt.

---

[1]) Jede Σ_q (für $q=$ I, II, III) führt ja jeden Punkt, also auch P, in unendlich viele Lagen über, kann also nicht mit S_p identisch sein, es bleiben also nur die Symmetriegruppen Σ_0 übrig; von diesen können aber wieder nur solche als S_p zugelassen werden, welche auch das Diskontinuum in sich überführen, also nur Symmetrieoperationen aus Σ_{III} enthalten.

[2]) Der Vollständigkeit halber muß hier noch bemerkt werden, daß nicht alle Symmetriegruppen Σ_0, welche in der Symmetriegruppe Σ_{III} des Diskontinuums enthalten sind, Punktsymmetriegruppen S_0 sind; enthält z. B. Σ_{III} eine sechszählige Drehachse C_6, so ist auch die in dieser sechszähligen Drehachse enthaltene zwei- und dreizählige Drehachse C_2 und C_3 je eine in Σ_{III} enthaltene Σ_0; diese beiden Σ_0 kommen aber als Symmetriegruppen einer Punktlage in der Raumgruppe nicht vor, denn jede Punktlage auf der Achse hat die Symmetriegruppe C_6 und nicht C_2 oder C_3. Für die nachfolgenden Überlegungen ist aber diese Bemerkung unwesentlich, da man zeigen kann, daß die Hauptsymmetriegruppen $\{\Sigma_0\}_i$ in jeder Raumgruppe Punktsymmetriegruppen sein müssen, also auch mit $\{S_0\}_i$ bezeichnet werden können. — Eine strenge und eingehende Darstellung dieser Verhältnisse ist in der zweiten Mitteilung des Verfassers in der Zeitschr. f. Krist. Bd. 62, 2. Mitteilung, 1925, gegeben.

Digitized by Google

Die Tabellenwerke von A. Schoenflies, P. Niggli und R. Wyckoff stellen für alle 230 Raumgruppen eine erschöpfende Systematik jeder Punktlage mit ihrer Symmetriegruppe, Freiheitsgrad und Zähligkeit zusammen. Nachdem wir die einzelne Punktlage im Diskontinuum diskutiert haben, können wir dazu übergehen, das Gitter der strukturell gleichwertigen Punktlagen in einer Raumgruppe R.G. zu erörtern.

Ein Punktgitter, welches aus einer einzigen Punktlage durch Wirkung aller Symmetrieoperationen der Raumgruppe R.G. abgeleitet werden kann, wird einfaches Punktgitter der R.G. genannt.

Je nach der speziellen Lage des Ausgangspunktes relativ zu den Symmetrieelementen werden in einer Raumgruppe R.G. verschiedene einfache Punktgitter möglich sein. Unter diesen sind wieder diejenigen als einfache Hauptpunktgitter der R.G. ausgezeichnet, deren Ausgangspunkt ein Hauptpunkt der R.G. war. Wir erhalten somit für die einfachen Hauptgitter einer R.G. die folgende Definition:

Jedes aus einem Hauptpunkt durch Wirkung aller Symmetrieelemente der Raumgruppe R.G. abgeleitete Gitter wird als einfaches Hauptpunktgitter der R.G. bezeichnet.

Es seien nun $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i=1, 2 \ldots i \ldots v$) alle translationslosen Symmetriehauptgruppen der betrachteten R.G., dann können wir zunächst in der R.G. die v verschiedenen einfachen Hauptgitter unterscheiden, welche man erhält, indem man je auf einen Punkt P mit der Symmetriegruppe $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i=1, 2 \ldots i \ldots v$) die sämtlichen Symmetrieoperationen der R.G. wirken läßt. Bilden wir nun alle Kombinationen 1^{ter}, 2^{ter}, i^{ter} bis v^{ter} Klasse dieser einfachen Hauptpunktgitter, so erhalten wir alle Hauptpunktgitter der betrachteten R.G., also neben den v einfachen (Kombinationen erster Klasse) noch die mehrfachen Hauptpunktgitter der R.G.

Die Systematik aller Hauptgitter der 230 Raumgruppen ist erschöpfend in einer Tabelle des Tabellenwerkes I zusammengestellt worden[1]); wir werden zeigen können, daß die Einordnung der Kristalle in diese Systematik der Gittertypen den vom physikalisch-chemischen Standpunkt gestellten Anforderungen genügt, indem die Kristalle mit analogem Kristallbau demselben Gittertypus, Kristalle mit verschiedenem Kristallbau verschiedenen Gittertypen angehören.

Beispiele für die einfachen Hauptpunktgitter sind zunächst die Bravais-Gitter, aber auch das Diamantgitter, ferner das Zink- und Zinngitter, wie überhaupt die Gitter der meisten Metalle sind einfache Hauptgitter.

Beispiele mehrfacher Hauptgitter sind die Gitter von NaCl, ZnS (Zinkblende), ferner CaF_2 und andere mehr.

Die Ableitung zeigt, daß es im allgemeinen in derselben Raumgruppe eine größere Anzahl ganz verschiedener Hauptpunktgitter gibt, z. B. kommen das Cu- und das NaCl-Gitter als zwei verschiedene Hauptpunktgitter in derselben Raumgruppe vor.

Ergänzend seien noch zwei Sätze über Hauptpunktgitter erwähnt, welche von praktischer Bedeutung sind.

In jedem Hauptpunktgitter bildet jede Verbindungslinie zweier beliebiger Gitterpunkte mit ihren strukturell gleichwertigen einen kontinuierlich durch das ganze Gitter ins Unendliche gehenden Linienzug.

In jeder Raumgruppe Σ_{III} (R.G.) ist jede Punktlage niedrigster Zähligkeit und jede Punktlage niedrigsten Freiheitsgrades eine Hauptpunktlage, ihre Symmetriegruppe somit eine Hauptsymmetriegruppe $\{\Sigma_0\}$ der betreffenden Raumgruppe Σ_{III} (R.G.). Jede dieser Punktlagen bildet daher mit ihren strukturell gleichwertigen ein einfaches Hauptgitter.

[1]) Vgl. dazu K. Weissenberg: Zeitschr. f. Krist. Bd. 62, 1. Mitteilung, Tabelle 4.

Digitized by Google

Dieselben Betrachtungen, welche hier für Punktlagen gegeben wurden, können auch für Gerade und Ebenen im Diskontinuum ganz analog durchgeführt werden und führen dann zu den Hauptgeraden- und Hauptebenengittern.

Da den Hauptpunktgittern bisher die größte praktische Bedeutung zukommt, werden diese auch Hauptgittertypen schlechthin genannt.

Auf Grundlage der im Tabellenwerk I gegebenen Ergänzung der geometrischen Strukturtheorie können wir dazu übergehen, die Analyse des Kristallbaus in strenger Form abzuleiten.

Das Tabellenwerk I gibt also prinzipiell erschöpfende Auskunft über alle Symmetrieverhältnisse, die in homogenen Diskontinuis, also in Kristallen, möglich sind, und stellt somit den wesentlichen Inhalt der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle dar.

Wir können nun dazu übergehen, auf Grundlage dieses Tabellenwerkes eine Analyse des Kristallbaus in strenger Form durchzuführen. Dies soll in der dritten Mitteilung versucht werden.

Dem Elektrophysikausschuß und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wie der van 't Hoffschen Stiftung bin ich für die Bewilligung von Geldmitteln für diese Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Kristallbau und chemische Konstitution.

3. Mitteilung.

Die Analyse des Kristallbaues.

Von **K. Weissenberg**[1]).

Die Inseln im Gitter. Zur Beschreibung des Kristallbaues führen wir einen neuen Begriff ein, welcher es ermöglicht, den Kristallbau hypothesenfrei zu analysieren und auf den Aufbau der entsprechenden Symmetriegruppe zurückzuführen.

Der neue Begriff wird durch die folgende Definition eingeführt.

Eine beliebig im Gitter eines Kristalls herausgegriffene Menge M von Partikeln soll eine Partikelgruppe genannt werden, wenn jede mit ihr strukturell gleichwertige Menge alle oder keine Partikel mit M gemeinsam hat.

Um die durch obige Definition postulierte Isoliertheit der gleichwertigen Partikelgruppen im Gitter anzudeuten, werden sie auch Inseln genannt. Gemäß dieser Definition zerfällt die Gesamtheit der Symmetrieoperationen eines Kristalls bezüglich jeder Insel in zwei scharf getrennte Kategorien:

Die eine führt die Insel nur in sich über und wird geometrisch in der Symmetriegruppe der Insel zusammengefaßt, sie regelt den Inselbau und stellt gleichsam das auf der Insel herrschende Gesetz dar, dem die Anzahl und die relativen Lagen aller strukturell gleichen Partikeln der Insel unterworfen sind.

Die andere Kategorie enthält sämtliche übrigen Symmetrieoperationen des Kristalls, von denen jede die Insel in eine andere, strukturell gleichwertige Insel überführt, welche mit der ersteren keine Partikel gemeinsam hat; diese zweite Kategorie regelt also die Beziehungen zwischen den verschiedenen strukturell gleichwertigen Inseln im Kristall, gibt also das Prinzip des Kristallbaus aus strukturell gleichen Inseln an.

[1]) Original: Zeitschr. f. Phys. Bd. 34, S. 433. 1925.

Digitized by Google

Die Gesamtsymmetriegruppe des Kristalls wird also durch jede Insel in zwei Teile zerlegt, und zwar in die Symmetriegruppe, welche den Inselbau, und in den Rest, welcher den Kristallbau aus strukturell gleichwertigen Inseln beherrscht.

Der neu eingeführte Begriff der Inseln erfaßt die Gesamtheit der Objekte, deren Aufbau durch eine Symmetriegruppe des Kristalls geregelt wird; als Grenzen enthält er einerseits jede einzelne als unteilbar gedachte materielle Partikel des Kristalls und andererseits den ganzen Kristall; er bestimmt also gerade alle die zu dem Tabellenwerk I gehörigen Objekte. Einige Beispiele mögen den Inselbegriff noch erläutern:

Im $CaCO_3$-Gitter bildet z. B. jede CO_3-Gruppe eine Insel, da die herausgegriffene CO_3-Menge mit keiner strukturell gleichwertigen eine Partikel gemeinsam hat; hingegen bildet $CaCO_3$ keine Insel, da es zu jeder herausgegriffenen $CaCO_3$-Menge mindestens eine mit ihr strukturell gleichwertige gibt, welche mindestens eine, aber nicht alle Partikeln mit ihr gemeinsam hat.

Ähnlich ist der Fall im NaCl-Gitter; hier ist jede Partikel für sich eine Insel, aber die Menge NaCl ist keine Insel, aus dem gleichen Grunde wie oben, auch gibt es keine Menge Na_xCl_y (für $0 < x < \infty$ und $0 < y < \infty$), welche eine Insel wäre.

Die strenge Analyse des Kristallbaues mit Hilfe des Inselbegriffes kann nun in erschöpfender Form im Anschluß an das Tabellenwerk I durch ein zweites Tabellenwerk wie folgt gegeben werden.

Das Tabellenwerk II selbst kann hier nicht wiedergegeben werden, da es sehr umfangreich ist, wir berichten aber nachfolgend über seinen Inhalt, indem wir uns zunächst einen Überblick verschaffen und dann auf die spezielleren Tabellen eingehen.

Überblick über das Tabellenwerk II. Es gibt gemäß dem Tabellenwerk I im Diskontinuum vier und nur vier verschiedene Kategorien von Symmetriegruppen Σ_{III}, Σ_{II}, Σ_I und Σ_0, je nach der Anzahl von 3, 2, 1 oder 0 linearen, unabhängigen Translationen, welche in der Symmetriegruppe als Deckoperationen vorkommen.

Dementsprechend gibt es auch vier und nur vier Kategorien von Inseln J_{III}, J_{II}, J_I und J_0, die entsprechend ihrem Aufbau bezeichnet werden, und zwar möchten wir folgende Namen vorschlagen für:

J_0 Mikroinsel,
J_I Inselkette,
J_{II} Inselnetz,
J_{III} Inselraumgitter.

Jede herrschende Symmetriegruppe einer Insel schreibt für den Inselbau bestimmte Ganzzahligkeits-, Anordnungs- und Symmetrieverhältnisse vor, die in der Tabelle angegeben sind, derart, daß die allgemeine Formel für die Partikelgruppe der Insel direkt abgelesen werden kann.

Den vier Teilen des Tabellenwerkes I, welche der Reihe nach die Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III} behandeln, entsprechen nun ganz genau die vier Teile des Tabellenwerkes II, welche der Reihe nach die Inseln J_0, J_I, J_{II} und J_{III} darstellen; das Tabellenwerk II hat daher genau denselben vierteiligen Aufbau wie das Tabellenwerk I. Wir geben denselben nachfolgend wieder und führen gleichzeitig die Sätze auf, welche im Zusammenhang mit dem Tabellenwerk streng abgeleitet wurden.

1. Die Mikroinseln J_0. Nur die Mikroinseln J_0 enthalten endlich viele Atome und ein endliches Volumen. Bezeichnet

$|E|$ den materiellen Inhalt des Elementarkörpers,
$|J_0|$ den materiellen Inhalt einer Mikroinsel,
n die Anzahl der im Elementarkörper gefundenen chemischen Bruttoformeln der kristallisierenden Substanz,

Digitized by Google

$n^{(\min)}_{\text{R.G.}}$ die kleinste in der Raumgruppe R.G. des Kristalls zulässige Anzahl strukturell gleichwertiger Punkte,

so gilt

$$|J_0| \leq \frac{|E|}{n^{(\min)}_{\text{R.G.}}},$$

oder anders ausgedrückt:

$$|J_0| \leq \frac{n}{n^{(\min)}_{\text{R.G.}}} \text{ (chemische Bruttoformel)},$$

d. h. in Worten: Der Kristall enthält pro Elementarkörper mindestens so viel strukturell gleichwertige Mikroinseln, wie die kleinste Anzahl strukturell gleichwertiger Punktlagen im Elementarkörper angibt.

Jede Mikroinsel ist daher höchstens in der Größenordnung eines Elementarkörpers, also relativ zum Kristall verschwindend klein; dies soll durch den Namen Mikroinsel angedeutet werden.

2. Die Inselketten J_{I}. Die Inselketten J_{I} enthalten stets ∞^1 Atome und erstrecken sich // einer Translationsrichtung, also // zu einer möglichen Kristallkante ins ∞; sie lassen sich stets als eine ∞ Kette von Mikroinseln J_0 auffassen.

3. Die Inselnetze J_{II}. Die Inselnetze J_{II} enthalten stets ∞^2 Atome und erstrecken sich nach allen Richtungen // einer möglichen Kristallfläche ins ∞; sie können stets als ein ∞ Netz von Mikroinseln J_0 aufgefaßt werden.

4. Die Inselraumgitter J_{III}. Die Inselraumgitter J_{III} enthalten stets ∞^3 Atome und erstrecken sich nach allen Raumrichtungen ins ∞; sie können stets als ein ∞ Raumgitter von Mikroinseln J_0 aufgefaßt werden.

Der spezielle Teil des Tabellenwerkes II wird auf Grund des Satzes (40) Z. f. Krist. Bd. 62, S. 87. 1925 abgeleitet (ebendort Beweis).

Jede Insel J mit der Symmetriegruppe Σ kann solche und nur solche Partikeln p und Inseln i enthalten, deren Symmetriegruppe Σ_p bzw. Σ_i in Σ enthalten ist.

Der materielle Aufbau jeder Insel J entspricht also genau dem im Tabellenwerk I angegebenen Aufbau der sie beherrschenden Symmetriegruppe Σ.

Dieser Satz ermöglicht das Tabellenwerk II quantitativ aus dem Tabellenwerk I abzuleiten und führt dabei insbesondere zu den folgenden beiden Angaben.

Erstens: zu jeder Symmetriegruppe Σ des Tabellenwerkes I wird die allgemeine Strukturformel sowie die Bruttoformel des materiellen Inhalts aller Inseln J_Σ angegeben, deren Bau durch die spezielle Symmetriegruppe Σ beherrscht wird. — Jede einzelne der vier Inselkategorien J_0, J_{I}, J_{II} und J_{III} wird dadurch in eine mehr oder minder große Anzahl von Inseltypen aufgeteilt, die Inseln J_0 z. B. in 32, die Inseln J_{III} in 230, so daß das Tabellenwerk II eine erschöpfende Systematik aller, bezüglich ihres Inselbaues entsprechend der herrschenden Symmetriegruppe verschiedenen Inseln enthält.

Zweitens wird die Feinstruktur jeder Insel J, d. h. alle in ihr enthaltenen Inseln angegeben, insbesondere auch alle im Kristall möglichen Inseln, da ja der Kristall stets als Insel J_{III} aufgefaßt werden kann.

Diese Angabe entspricht genau der im Tabellenwerk I analogen, wo zu jeder Symmetriegruppe Σ alle in ihr enthaltenen Symmetriegruppen angegeben sind, und da überdies nach obigem Satz der Inselbau einer Insel J_Σ mit der Symmetriegruppe Σ genau dem Aufbau von Σ aus den in ihr enthaltenen Symmetriegruppen entspricht, so läßt sich diese zweite Angabe des Tabellenwerkes II unmittelbar an das Tabellenwerk I anschließen; insbesondere läßt also der vierte Teil des Tabellenwerkes II direkt alle Inseln J_{III} und diejenigen Inseln J_{II}, J_{I} und J_0 ablesen, welche

Digitized by Google

von Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_{II}\}$, $\{\Sigma_I\}$ und $\{\Sigma_0\}$ beherrscht werden. Die übrigen Inseln J_{II}, J_I und J_0, die also von Symmetrieuntergruppen beherrscht werden, sind in den oben ermittelten Inseln enthalten und können mit Hilfe der drei ersten Teile des Tabellenwerkes II abgelesen werden, in welchen ja auch alle in den Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_{II}\}$, $\{\Sigma_I\}$ und $\{\Sigma_0\}$ enthaltenen Untergruppen angegeben sind. Damit ist der wesentliche Inhalt des Tabellenwerkes II erschöpft und der Aufbau eines Kristalls aus Inseln J_0, J_I, J_{II} und J_{III} quantitativ auf den Aufbau der Symmetriegruppe des Kristalls aus den in ihr enthaltenen Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III} zurückgeführt.

Wir können von diesem Standpunkt die tiefere Bedeutung der im Tabellenwerk I abgeleiteten Hauptgitter für den Kristallbau erkennen, indem wir die Systematik der Symmetrie-Haupt- und -Untergruppen auch auf die Inseln übertragen und aus der Gesamtheit der Inseln im Gitter die Hauptinseln begrifflich herausheben.

Systematik der Inseln im Kristall. Um unter den vielen geometrisch möglichen Inseln eines Kristalls diejenigen herauszufinden, denen eine physikalische Bedeutung zukommt, ist eine detaillierte Begriffsbildung und Diskussion ihrer Transformationseigenschaften und ihres materiellen Inhalts notwendig. Hier also muß zum ersten Male außer den Transformationseigenschaften ein neuer systematischer Gesichtspunkt, nämlich der materielle Inhalt eingeführt und damit eigentlich das Gebiet der rein geometrischen Strukturtheorie überschritten werden.

Die physikalische Bedeutung dieses Schrittes liegt darin, daß zur Analyse des Kristallbaues nunmehr nicht nur die Transformationseigenschaften des Kristalls allein, sondern auch seine chemische Zusammensetzung und seine Dichte herangezogen wird; oder vom experimentellen Standpunkt heißt das, daß außer den Ergebnissen der Röntgenogramme des Kristalls allein (welche seine Transformationseigenschaften bestimmen) auch noch die Ergebnisse der quantitativen chemischen Analyse des Kristalls benutzt werden.

Die Berücksichtigung der Transformationseigenschaften und des materiellen Inhalts der Inseln, führt notwendig zur Unterscheidung der Inseln nach folgenden sechs Gesichtspunkten:

1. Erster Gesichtspunkt: Die Symmetriegruppe Σ der Insel J_Σ.

α) Nach der Anzahl 0, 1, 2 oder 3 der voneinander unabhängigen Translationen, welche die Symmetriegruppe Σ der Insel enthält, ergibt sich, wie bereits erwähnt, die Unterscheidung von: J_0, J_I, J_{II} und J_{III} und dann

β) die feinere Systematik entsprechend der speziellen Symmetriegruppe Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III}.

2. Zweiter Gesichtspunkt: Das Verhältnis der Symmetriegruppe Σ der Insel J_Σ zur Symmetriegruppe (Raumgruppe) Σ_{III} (R.G.) des Kristalls. (Symmetrie-, Haupt- und Untergruppen.)

α) Diejenigen Inseln, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der Σ_{III} (R.G.) ist, werden durch das Symbol $J_{\{\Sigma\}}$ hervorgehoben, während alle übrigen Inseln einfach mit J_Σ bezeichnet werden.

β) Diejenigen Inseln, deren Symmetriegruppe gleichzeitig die Symmetriegruppe eines Punktes, einer unbegrenzten Geraden, einer unbegrenzten Ebene, eines unbegrenzten dreidimensionalen Raumes der Σ_{III} (R.G.) sind, werden mit J_{S_0}, J_{S_I}, $J_{S_{II}}$ bzw. $J_{S_{III}}$ bezeichnet, während die Inseln J_Σ, deren Σ diese Eigenschaft nicht zukommt, der Reihe nach mit $J_{\mathfrak{S}_0}$, $J_{\mathfrak{S}_I}$, $J_{\mathfrak{S}_{II}}$ bzw. $J_{\mathfrak{S}_{III}}$ bezeichnet werden[1]).

[1]) Die $J_{\mathfrak{S}}$ haben für den Kristallbau nur eine untergeordnete Bedeutung, sie sind stets in J_S enthalten; für die Diskussion der Isomerieverhältnisse ist aber ihre Berücksichtigung wesentlich.

Digitized by Google

3. Dritter Gesichtspunkt: Der materielle Inhalt der Insel J_{Σ}. Eine Insel, welche nur aus einer Partikelart besteht, wird als homogene Insel durch das Symbol i_{Σ} gekennzeichnet[1]); jede andere Insel J_{Σ} läßt sich als Summe von Inseln i_{Σ} auffassen.

4. Vierter Gesichtspunkt: Das Verhältnis des materiellen Inhalts der Insel zum materiellen Inhalt des Kristalls.

α) Je nachdem der materielle Inhalt der Insel endlich, also im Verhältnis zum ∞ ausgedehnten Kristall verschwindend klein ist oder nicht, unterscheiden wir die Mikro-Inseln J_0 von den Makro-Inseln J_{ϱ} (für $\varrho = \mathrm{I}$, II oder III).

β) Jede Insel, welche die Eigenschaft hat, daß der ganze Kristall als ihr Multiplum aufgefaßt werden kann, wird als M-Insel (molekülartige Insel), alle übrigen als R-Inseln (radikalartige Inseln) bezeichnet.

5. Fünfter Gesichtspunkt: Das Verhältnis des materiellen Inhalts der Insel J_{Σ} zum materiellen Inhalt der atomreichsten Insel $\{J_{\Sigma}\}$, welche von der Symmetriegruppe Σ der betrachteten Insel im Kristall beherrscht wird. Die zu einer Symmetriegruppe Σ_{ϱ} im Kristall gehörigen, (d. h. von ihr beherrschten) Inseln $J_{\varrho}^{(v)}$ (für $v = 1, 2 \ldots v \ldots v_1$) können verschiedenen materiellen Inhalt haben; alle Inseln $J_{\varrho}^{(v)}$ lassen sich jedoch bezüglich ihres materiellen Inhalts auf eine Matrixinsel $\{J_{\varrho}\}$ zurückführen, in der der materielle Inhalt jeder $J_{\varrho}^{(v)}$ enthalten ist. Die zu einer Symmetriegruppe gehörige atomreichste Insel ist stets eine solche Matrixinsel.

Ein besonderes Interesse im Kristallbau bieten natürlich die Matrixinseln der Symmetriehauptgruppen, die entsprechend mit $\{J_{\{\varrho\}}\}$ bezeichnet werden.

6. Sechster Gesichtspunkt: Die Beziehung der Inseln zum Hauptgitter. Ist ein beliebiges Kristallgitter räumlich explizite gegeben, so kann man im allgemeinen von diesem Gitter zu einem einfacheren übergehen, indem man den materiellen Inhalt des Gitters zu Mikroinseln zusammenfaßt und jede Mikroinsel dann durch ihren Schwerpunkt ersetzt.

Dieser Vorgang, bei dem je eine Mikroinsel durch ihren Schwerpunkt ersetzt wird, soll Reduktion des Gitters genannt werden.

Die Reduktion eines Gitters bringt aber dann und nur dann eine Vereinfachung, wenn die in ihrem Schwerpunkt zusammengefaßte Mikroinsel mehr als eine Partikel enthielt. Jedes Gitter also, in welchem es keine Mikroinsel gibt, welche mehr als eine Partikel enthält, ist demnach irreduzibel (d. h. kann durch Reduktion nicht mehr vereinfacht werden) und bildet einen eigenen Gittertyp, der als irreduzibles Punktgitter bezeichnet wird.

Sucht man nun alle irreduziblen Punktgitter, so erhält man gerade alle und nur die oben als Hauptpunktgitter angeführten[2]). Es gilt somit der Satz: Irreduzible Punktgitter und Hauptpunktgitter sind identisch.

Wird durch Reduktion der materielle Inhalt eines Kristalls in einem Hauptpunktgitter zusammengefaßt, so werden die in je einem Hauptpunkt zusammengefaßten Mikroinseln als die Mikrohauptinseln des Gittertypus bezeichnet.

---

[1]) Eine vollständige Aufzählung aller i_{Σ_0} findet sich mit Abbildungen bei R. Wykoff: l. c.

[2]) Daß in der Tat ein Hauptpunktgitter keine Mikroinsel mit zwei oder mehr Partikeln enthalten kann, folgt unmittelbar aus folgender Überlegung. Wäre J_0 eine Mikroinsel im Hauptgitter, welche die zwei Partikeln P_1 und P_2 enthält, so müßte ihre Symmetriegruppe $\Sigma_0^{(J)}$ die beiden Symmetriegruppen $\Sigma_0(P_1)$ und $\Sigma_0(P_2)$ enthalten; nun sind aber $\Sigma_0(P_1)$ und $\Sigma_0(P_2)$ im Hauptgitter definitionsgemäß Hauptsymmetriegruppen und können daher nicht in einer anderen Symmetriegruppe $\Sigma_0^{(J)}$ enthalten sein; die Annahme einer Mikroinsel in einem Hauptgitter, die mehr als eine Partikel enthält, führt also zu einem Widerspruch.

Digitized by Google

Die Gitterpunkte des Hauptpunktgitters sind demnach nichts anderes als die Schwerpunkte der Hauptmikroinseln des Kristalls, und ihre Lage im Raume kennzeichnet lediglich den Kristallbau, wobei von der Feinstruktur, d. h. vom Aufbau der Mikroinseln selbst abstrahiert ist[1]).

Der oben für die Mikroinseln J_0 angegebene Reduktionsprozeß läßt sich auch auf die Makroinseln J_{I}, J_{II} und J_{III} anwenden und führt speziell bei den Inselketten J_{I} zu den irreduziblen Geradengittern, wobei jede J_{I} durch ihre Schwergerade ersetzt ist, bei den Inselnetzen J_{II} zu den irreduziblen Ebenengittern, wobei jede J_{II} durch ihre Schwerebene ersetzt ist; für die Inselraumgitter J_{III} wird der Reduktionsprozeß trivial. Der für irreduzible Punktgitter oben formulierte Satz gilt allgemein in der Form:

Die irreduziblen Gitter sind mit den entsprechenden Hauptgittern identisch.

Nunmehr können wir streng die Hauptinseln definieren, welche, wie wir zeigen werden, für den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau von entscheidender Bedeutung sind.

Wird nun der materielle Inhalt eines Kristalls auf ein Hauptgitter reduziert, so bilden die in je einem Hauptpunkt bzw. Hauptgeraden, bzw. Hauptebene, bzw. Hauptraum zusammengefaßten Inseln je eine Hauptinsel.

Wir erhalten so die Hauptinseln des Kristalls[2]), für welche wir die nachfolgenden Bezeichnungen vorschlagen möchten:

$[J_{\{\Sigma_0\}}]$ als Mikrohauptinseln,
$[J_{\{\Sigma_{\mathrm{I}}\}}]$ „ Hauptketteninseln,
$[J_{\{\Sigma_{\mathrm{II}}\}}]$ „ Hauptnetzinseln und
$[J_{\{\Sigma_{\mathrm{III}}\}}]$ „ Hauptraumgitterinseln.

Aus der Definition der Hauptinseln folgt direkt, daß ihre Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe des Kristalls, also $\{\Sigma\}$ sein muß, daß Σ_{III} mit der Symmetriegruppe des Kristalls und $[J_{\{\Sigma_{\mathrm{III}}\}}]$ mit dem Kristall identisch ist.

Zu denselben Hauptpunktgittern kann man auch auf einem anderen Wege gelangen:

Denkt man sich jedes Atom entsprechend seinem Freiheitsgrad im Gitter (d. h. also innerhalb seines Symmetriegebietes) unter Aufrechterhaltung der Symmetriegruppe des Kristalls frei beweglich und führt man nun eine Vereinfachung des Gitters dadurch herbei, daß man auf diesen Wegen möglichst viele Atome zusammenfallen läßt, so erhält man als Abschluß dieses Reduktionsprozesses notwendigerweise wieder eins der oben abgeleiteten Hauptpunktgitter, da man streng zeigen kann, daß auf diesem Wege alle und nur solche Atome zusammenfallen können, die in je einer Mikroinsel J_0 des Kristalls enthalten sind.

Da durch die oben unter den Gesichtspunkten 1 bis 6 angegebenen Unterscheidungen prinzipiell die Systematik der Inseln auf Grund ihrer Transformationseigenschaften und ihres materiellen Inhalts als Kombination dieser sechs Gesichtspunkte gekennzeichnet ist, schließen wir hiermit die allgemeine systematische Betrachtung ab und gehen dazu über, die Hauptinseln genauer zu erläutern, da gerade die Hauptinseln sich als die Bindeglieder zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau bewährt haben.

Die Hauptinseln im Kristall. Um zunächst in großen Zügen die Zusammenhänge zwischen Kristallbau und chemischer Konstitution anschaulicher zu machen, sei vorwegnehmend

[1]) Durch die Reduktion jedes Kristalls auf sein irreduzibles Punktgitter wird erreicht, daß die Substanzen mit analogem Kristallbau in demselben irreduziblen Punktgitter zusammengefaßt werden können, auch wenn ihre Moleküle genz verschieden aufgebaut sind.

[2]) Es muß erwähnt werden, daß häufig, jedoch nicht immer, die oben definierten Hauptinseln mit den Matrixinseln der Symmetriehauptgruppen des Kristalls identisch sind.

Digitized by Google

bemerkt, daß die Mikrohauptinseln einerseits in einfachen, durch die chemische Konstitution der kristallisierenden Substanz gegebenen Beziehungen zu den chemischen Molekülen und Radikalen in Dampf und Lösung stehen, und andererseits in einfacher, durch das zugehörige Hauptpunktgitter gegebener Beziehung zum Kristall selbst. Die Beziehungen der Hauptmikroinseln zu den chemischen Molekülen und Radikalen in Dampf und Lösung können durch die röntgenographischen Strukturbestimmungen experimentell ermittelt und dabei die wirksamen Beziehungen zwischen Kristallbau und chemischer Konstitution erforscht werden. Auch die übrigen Hauptinseln, also die Hauptketten-, Hauptnetz- und Hauptraumgitterinseln sind von besonderem praktischen Interesse. Es läßt sich nämlich zeigen, daß es stets nur eine Hauptraumgitterinsel geben kann und diese mit dem ganzen Kristall identisch sein muß, und daß ferner bei nadelförmigen Kristallen // zur Nadelachse bzw. bei plättchenförmigen Kristallen // zur Plättchenebene stets Hauptketten- bzw. Hauptnetzinseln liegen. Die Hauptinseln $[J_{\{\Sigma_I\}}]$, $[J_{\{\Sigma_{II}\}}]$ und $[J_{\{\Sigma_{III}\}}]$ vermitteln also die Beziehungen zum Kristallhabitus und den Kohäsionseigenschaften der Kristalle.

Diese oben angedeuteten Beziehungen der Hauptinseln zur chemischen Konstitution und zum Kristallbau erfordern vor ihrer quantitativen Präzisierung noch eine eingehendere systematische Betrachtung der Hauptinseln und Hauptgitter, wie sie nachfolgend gegeben ist.

Die Hauptinseln und Hauptgitter. Die Bestimmung der Hauptinseln und Hauptgitter eines Kristalls läßt sich schematisch in drei Schritten durchführen:

Der erste Schritt hat die Transformationseigenschaften, also die Symmetriegruppe des Kristalls festzustellen. Dies kann so geschehen, daß am makroskopischen Kristall durch goniometrische Vermessung und Ätzfiguren die Kristallklasse bestimmt wird, sodann am einfachsten mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung die Translationsperioden und damit der Elementarkörper und schließlich aus der Statistik der Auslöschungen mit Hilfe der Niggli[1])-Tabellen die Raumgruppe. Damit sind prinzipiell die Transformationseigenschaften, d. h. die Symmetriegruppe des Kristalls quantitativ gegeben.

Der zweite Schritt hat den materiellen Inhalt des Elementarkörpers zu bestimmen; dies kann dadurch geschen, daß zunächst durch eine quantitative chemische Analyse die chemische Bruttoformel und mit Hilfe des spezifischen Gewichts des Kristalls nach der Braggschen Gleichung die Anzahl n der chemischen Bruttoformeln im Elementarkörper berechnet wird.

Der dritte Schritt legt die Transformationseigenschaften, d. h. die Symmetrie der einzelnen Atomlagen mit Hilfe der Niggli-Tabellen und der gefundenen Zahl n fest; eine Bestimmung der Atomabstände, also der Parameterwerte innerhalb des Symmetriegebietes der Atomlagen, ist jedoch nicht erforderlich.

Der vierte Schritt führt zur Bestimmung der Hauptgitter und Hauptinseln des Kristalls. Hierzu werden dem Tabellenwerk I zunächst alle in der Raumgruppe des Kristalls zulässigen Hauptgitter entnommen und dann mit Hilfe des Tabellenwerkes II bestimmt, auf welche Hauptgitter der materielle Inhalt des Kristalls reduziert werden kann. Hiermit ist prinzipiell die eingangs gestellte Aufgabe quantitativ gelöst und alle mit den experimentellen Daten verträglichen Hauptgitter und Hauptinseln bestimmt.

Bei einfachen Substanzen führt dieser Weg zu einer eindeutigen Bestimmung und nur in verhältnismäßig seltenen Fällen bleiben mehrere Alternativen zur Diskussion.

Das Verständnis des Kristallbaues und der Zusammenhänge zwischen ihm und der chemischen Konstitution kann nun noch wesentlich gefördert werden, wenn man auf die Systematik

[1]) Vgl. P. Niggli: Geom. Krist. Leipzig 1919, Verlag Borntträger. Die Translationen sind hier in die Symmetriegruppe des Kristalls einbegriffen, da sie ja auch in unserem Sinne Symmetrieoperationen sind.

Digitized by Google

der Hauptinseln auch alle unter 1. bis 5. aufgezählten Gesichtspunkte anwendet; wir können uns dabei auf die Diskussion von 4. beschränken, da die übrigen teils bei der Begriffsbildung von 6. schon berücksichtigt, teils von verhältnismäßig geringem praktischen Interesse sind[1]).

Die Unterscheidung der Hauptinseln nach 4., also nach der Beziehung ihres materiellen Inhalts zum materiellen Inhalt des Kristalls, ergibt:

Liegt ein einfaches Hauptpunktgitter vor, wird also der ganze materielle Inhalt eines Kristalls in ein Hauptpunktgitter aus lauter strukturell gleichartigen Punkten zusammengefaßt, so sind die dabei gebildeten Hauptmikroinseln notwendig, *M*-Hauptinseln (molekülartige Inseln); ein einfaches Hauptpunktgitter soll daher auch als *M*-Hauptpunktgitter bezeichnet werden. Beispiele hierfür sind der Harnstoffkristall, Pentaerythrit, Hexamethylentetramin, bei denen die Molekülschwerpunkte ein einfaches, also ein *M*-Hauptpunktgitter bilden.

Liegt hingegen ein mehrfaches Hauptpunktgitter vor, wird also der materielle Inhalt in mehreren strukturell verschiedenen Hauptpunkten gesammelt, so kann jede dabei gebildete Hauptmikroinsel nur eine *R*-Hauptinsel, d. h. eine radikalartige Hauptinsel sein; ein mehrfaches Hauptpunktgitter wird daher auch als *R*-Hauptpunktgitter bezeichnet.

Beispiele hierfür sind Kristalle vom Typus NaCl und $CaCO_3$ usw., deren materieller Inhalt nicht auf ein einfaches Hauptpunktgitter reduziert werden kann; die Reduktion führt vielmehr auf ein mehrfaches, also *R*-Hauptpunktgitter, dessen Hauptpunkte von den Radikalschwerpunkten Na und Cl einerseits bzw. Ca und CO_3 andererseits besetzt sind. Die analogen Begriffsbildungen können auch für die Hauptgeraden, Hauptebenen und Hauptraumgitter durchgeführt werden. Wieder ist die für die Hauptmikroinseln und Hauptpunktgitter durchgeführte Unterscheidung im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der kristallisierenden Substanz[2]),

[1]) Nebenbei sei bemerkt, daß z. B. die $J_{\mathfrak{S}}$ niemals Hauptinseln sein können, da $\mathfrak{S}$ nicht Symmetriehauptgruppe in der Raumgruppe des Kristalls sein kann; den $J_{\mathfrak{S}}$ kommt wahrscheinlich im Kristallbau keine selbständige Bedeutung zu.

[2]) Zur Illustration sei bemerkt, daß schon im Anschluß an W. Nernst A. Reis l. c. erfolgreich versucht hat, den gesamten chemischen Verbindungen zwei verschiedene Arten von Kristallgittern zuzuordnen, die er Molekül- und Radikalgitter nennt. Verbindungen ohne Salzcharakter, insbesondere alle rein organischen Verbindungen, sollen dabei in Molekülgittern kristallisieren, d. h. das chemische Molekül soll als Einheit auch im Kristall erhalten sein; die Kohäsionskräfte dieser Kristalle sind mit den von Molekül zu Molekül reichenden Nebenvalenzen identisch, also verhältnismäßig schwach. Bei diesen Kristallen wird man also geringe Kohäsionskräfte, mithin geringe Härte und niedrige Sublimationswärmen erwarten.

Im Gegensatz dazu soll bei Substanzen mit Salzcharakter (z. B. NaCl) das chemische Molekül häufig als Einheit nicht im Kristall erhalten bleiben, sondern, wie z. B. in Lösung, in reine Radikale dissoziiert. Die Kohäsionskräfte dieser Kristalle wären dann mit den zwischen den Radikalen wirksamen Kräften identisch, also von der Größenordnung einer chemischen Bindung. Bei diesen Kristallen wäre also im Gegensatz verhältnismäßig große Härte zu erwarten.

Wenn auch die experimentelle Bestimmung der Kristallstrukturen die Reisschen Überlegungen nicht durchwegs quantitativ bestätigt hat, so geben sie doch qualitativ ein richtiges Bild der Sachlage, und insbesondere ließen sich alle rein organischen Kristalle im Reisschen Sinne als Molekülgitter deuten, während viele anorganischen Salze ebenfalls in Übereinstimmung mit A. Reis nur als Radikalgitter gedeutet werden können.

Die Reissche Definition der Molekül- und Radikalgitter stimmt nun im wesentlichen mit der hier für *M*- und *R*-Hauptgitter gegebenen überein; auf die Diskussion der Unterschiede, die dadurch auftreten, daß die A. Reissche Definition noch die Entfernungen zwischen den Atomen mit berücksichtigt, während hier bei der Definition der *M*- und *R*-Gitter prinzipiell nur die Transformationseigenschaften berücksichtigt wurden, möchten wir an dieser Stelle nicht eingehen. Bezüglich der Nomenklatur sei nur noch bemerkt:

Die Bezeichnung von *M*- und *R*-Gittern anstatt Molekül- und Radikalgittern wird hier deshalb gewählt, weil durch die geometrische Erkenntnis, daß dem Kristall ein *M*-Hauptpunktgitter oder ein *R*-Hauptpunktgitter zugrunde gelegt werden kann, allein noch nicht der Nachweis gegeben ist, daß auch im dynamischen und damit physikalischen Sinne ein Molekül- oder Radikalgitter vorliegt.

Erst die nachfolgende Diskussion der dynamischen Verhältnisse im Kristall wird zeigen, inwieweit den obigen geometrisch-systematischen Überlegungen eine physikalische Bedeutung zukommt.

Digitized by Google

die für die Hauptketten-, Hauptnetz- und Hauptraumgitterinseln und entsprechenden Hauptgitter durchgeführte Unterscheidung, wie bereits oben erwähnt, für den Kristallhabitus und die Kohäsionseigenschaften von praktischer Bedeutung.

Wir schließen nunmehr die geometrische Analyse des Kristallbaues ab und fragen uns nach der physikalischen Bedeutung der Inseln und damit nach der physikalischen Bedeutung der ganzen, oben abgeleiteten Systematik.

Um diese Frage zu beantworten, ist es notwendig, den dynamischen Aufbau des Kristalls zu studieren und dabei das Gewirr des interatomaren Kräftespiels zu klären.

Der dynamische Aufbau der Kristalle. Zur Analyse des interatomaren Kraftfeldes im Kristall müssen wir einen neuen Begriff einführen, der die Atome, welche im dynamischen Aufbau des Kristalls eine Einheit bilden, auch begrifflich zusammenfaßt.

Der neue Begriff wird durch die folgende Definition gegeben.

Eine beliebig im Gitter herausgegriffene Menge M von Atomen soll eine „Dynade" genannt werden, wenn jedes Atom durch stärkere Kräfte an die Menge M als an jede beliebige nicht in M enthaltene Atommenge gebunden ist.

Dieser physikalische Begriff der Dynaden, welcher lediglich bezüglich der Kräfte im Kristall definiert ist, muß streng von dem rein geometrischen Begriff der Inseln unterschieden werden, der sich lediglich auf die Transformationseigenschaften der Kristalle aufbaut.

Zwischen den Dynaden und den Inseln des Kristalls besteht aber eine wichtige Beziehung, und diese liefert den Schlüssel zur Beantwortung der eingangs gestellten Frage.

Es läßt sich nämlich streng der folgende Satz beweisen[1]).

Jede Dynade eines Kristalls ist eine Insel im Kristall[2]).

Hieraus folgt nun:

Die in den Tabellenwerken angegebene erschöpfende Systematik aller Inseln in einem Kristall beansprucht bezüglich der Dynaden dieselbe Vollständigkeit, wie die Systematik der 230 Raumsysteme für Kristalle selbst.

Um eine anschauliche Vorstellung von den Dynaden zu gewinnen, bemerken wir, daß die Begriffsbildung der Dynaden nicht nur für den Kristall, sondern für den Aufbau jedes materiellen Systems von Bedeutung ist. Am anschaulichsten tritt sie bei Betrachtung der Kohäsionsverhältnisse eines Sandhaufens zutage, in diesem ist offenbar jedes Sandkorn eine Dynade. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Gasen und Dämpfen, in diesen ist jedes Molekül eine Dynade; die Einfachheit der Gasgesetze hängt damit unmittelbar zusammen.

Was ergibt sich nun aus der Systematik der Symmetriegruppen und Inseln im Kristall (Tabellenwerk I und II) für die Dynaden des Kristalls?

[1]) Beweis: Es sei Δ_1 eine beliebige aber bestimmte Dynade im Kristall, dann kann jede zu Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n durch eine Decktransformation $s_{|n}$ des Kristalls aus Δ_1 abgeleitet werden.

Haben nun Δ_1 und Δ_n ein Atom, z. B. A, gemeinsam, so führt die Decktransformation $s_{|n}$ die Kräfte, welche A mit Δ_1 verbinden, in identische über, welche A mit Δ_n verbinden; definitionsgemäß ist aber jedes Atom der Dynade Δ_1, also auch A, durch stärkere Kräfte an Δ_1 als an jede nicht in Δ_1 enthaltene Atommenge gebunden, es muß somit Δ_n in Δ_1 enthalten sein, und da Δ_1 und Δ_n strukturell gleichwertig sind, so muß Δ_1 identisch mit Δ_n sein. Somit ist bewiesen, daß jede mit Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n alle Atome mit Δ_1 gemeinsam haben muß, wenn sie ein Atom gemeinsam hat, also in Worten: . . . Jede Dynade im Kristall muß eine Insel sein, da jede mit ihr im Kristall strukturell gleichwertige Dynade alle oder kein Atom mit ihr gemeinsam hat.

[2]) Die Umkehrung dieses Satzes gilt natürlich nicht; es gibt daher im Kristall auch Inseln, denen keinerlei selbständige physikalische Bedeutung zukommt; so ist z. B. im $CaCO_3$-Kristall auch die Atomgruppe O_3 eine Insel, doch wird man kaum annehmen können, daß ihr irgendeine selbständige physikalische Bedeutung im Kristall zukommt.

Digitized by Google

Zwei Punkte erscheinen hier von besonderer Bedeutung[1]), und zwar:

Der erste Punkt bringt die Unterscheidung der vier Hauptkategorien der Dynaden, welche den vier Hauptkategorien der Inseln entsprechen.

Betrachten wir die vier Hauptkategorien von Dynaden Δ_0, Δ_I, Δ_{II}, Δ_{III}, welche mit Mikroinseln, Inselketten, Inselnetzen und Inselraumgittern der Kristalle identisch sein müssen und daher von je einer Symmetriegruppe Σ_0, Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} beherrscht werden; bezeichnen wir nun entsprechend

Δ_0 als Mikrodynade,
Δ_I „ Dynadenkette,
Δ_{II} „ Dynadennetz
und
Δ_{III} „ Dynadenraumgitter,

so läßt sich folgender Satz beweisen:

Die Kräfte, welche die einzelnen Partikeln einer Mikrodynade untereinander verbinden, können keinen Beitrag zu den Kohäsionskräften des Kristalls liefern[2]).

Hier können wir auf das eingangs erwähnte Bild des Sandhaufens oder eines Gases zurückgreifen und erkennen sofort, daß die Kohäsionskräfte des Sandhaufens bzw. des Gases keinen Beitrag erhalten von den Kräften, welche die Partikeln in einem Sandkorn bzw. die Atome in einem Gasmolekül zusammenhalten. Ferner folgt:

Die Kohäsionskräfte im Kristall sind demnach jene Kräfte, durch welche die größten Mikrodynaden (also diejenigen Mikrodynaden, welche in keiner anderen Mikrodynade enthalten sind) zu Mikrodynaden, d. h. Dynaden-Ketten, -Netzen und -Raumgittern verbunden werden.

Der zweite Punkt führt zu einer Ordnung der Dynaden innerhalb jeder Kategorie:

Im allgemeinen wird eine beliebige Dynade Δ andere Dynaden enthalten können.

Um ein anschauliches Beispiel zu geben, kann z. B. im Harnstoffgitter das Harnstoffmolekül, also $CO(NH_2)_2$, als eine Dynade Δ angesehen werden, die Atomgruppe (NH_2) ist in diesem Fall eine Dynade δ, welche in Δ enthalten ist.

Indem wir nun im Kristall die vier Kategorien von Dynaden Δ_0, Δ_I, Δ_{II} und Δ_{III} voneinander unterscheiden, erhalten wir zunächst rein formal die Definition der Hauptdynaden.

Als Hauptdynaden mit dem Symbol $[\Delta_0]$, $[\Delta_I]$, $[\Delta_{II}]$ und $[\Delta_{III}]$ bezeichnet man im Kristall diejenigen Dynaden $[\Delta_\varrho]$, welche in keiner anderen Dynade derselben Kategorie ϱ (für $\varrho = 0$, I, II, III) enthalten sind.

Die Gesamtheit der Hauptdynaden $[\Delta_\varrho]$ jeder Kategorie ϱ enthält also alle Dynaden dieser Kategorie ϱ (für $\varrho = 0$, I, II, III). Da nun die Hauptdynaden eine besonders wichtige Rolle im Kristallbau spielen, so werden sie mit einem besonderen Namen bezeichnet, und zwar die Hauptdynaden

$[\Delta_0]$ als Mikrobausteine,

die übrigen Hauptdynaden als Makrobausteine, und zwar

$[\Delta_I]$ als Kettenbausteine,
$[\Delta_{II}]$ „ Netzbausteine
und
$[\Delta_{III}]$ „ Raumgitterbausteine.

---

[1]) Streng genommen muß die unter den sechs Gesichtspunkten aufgestellte Systematik der Inseln in gleicher Weise für die Dynaden durchgeführt werden, wir heben hier aber nur die beiden praktisch wichtigsten Gesichtspunkte heraus.

[2]) Wie oben gezeigt, sind die Mikroinseln und somit auch die Mikrodynaden relativ zum Kristall verschwindend klein und voneinander isoliert. Ihr innerer Zusammenhalt liefert also keinen Beitrag zur Kohäsion.

Digitized by Google

Dabei ist zu bemerken, daß es im Kristall nur einen $[\Delta_{III}]$ gibt und dieser stets mit dem ganzen Kristall identisch sein muß, da einerseits jede Dynade Δ_{III} offenbar im ganzen Kristall enthalten ist und andererseits der ganze Kristall in keiner anderen Dynade Δ_{III} enthalten sein kann.

Es gilt somit

$$[\Delta_{III}] \equiv [J_{\{\Sigma_{III}\}}] = \text{Kristall},$$

für die anderen Hauptdynaden ist der Zusammenhang mit den Hauptinseln derselben Kategorie in strenger Form nicht eindeutig gegeben; vielmehr gilt hier streng folgende allgemeine Überlegung:

Es ist jede Dynade Δ_ϱ, somit auch jede Hauptdynade $[\Delta_\varrho]$ mit einer Insel J_ϱ identisch, und letztere muß wieder stets in einer Hauptinsel $[J_{\{\varrho\}}]$ derselben Kategorie enthalten sein (für $\varrho = 0$, I, II und III).

Hieraus folgt:

Zu jeder Hauptdynade $[\Delta_\varrho]$ gibt es im Kristall eine Insel J_ϱ, mit der sie identisch, und eine Hauptinsel $[J_{\{\varrho\}}]$, in der sie enthalten ist, d. h.

$$[\Delta_\varrho] = J_\varrho \leqq [J_{\{\varrho\}}] \text{ (für } \varrho = 0,\ \text{I},\ \text{II},\ \text{III)}$$

und insbesondere ergibt sich für den materiellen Inhalt $|[\Delta_0]|$ der Hauptmikrodynaden $[\ ]_0$, also der Mikrobausteine

$$|[\Delta_0]| \leqq \frac{n}{n_{\text{R. G.}}^{(\min)}} \text{ (chem. Bruttoformel).}$$

Somit ist gezeigt:

Die Hauptinseln geben in strenger Form nur die obere Grenze für die Hauptdynaden, also für die Bausteine des Kristalls an.

Es liegt nun hier sehr nahe, eine neue Hypothese einzuführen, welche besagt, daß die Kristallbausteine allgemein mit den Hauptinseln des Kristalls identisch sind, oder anders ausgedrückt, daß die Schwerpunkte der Mikrobausteine ein Hauptpunktgitter bilden.

Es mag hier erwähnt werden, daß diese Hypothese in der Tat für eine größere Reihe von Kristallen quantitativ geprüft und bestätigt wurde und in allen bisher untersuchten Kristallen eine einfache Deutung der experimentellen Befunde zuließ. Auf Grundlage dieser Hypothese lassen sich auch äußerst weitgehende scharfe Struktureinschränkungen angeben, die in allen bisher untersuchten Fällen quantitativ bestätigt wurden.

In dieser Mitteilung wollen wir uns jedoch lediglich auf die strenge Begriffsbildung und auf diejenigen Folgerungen der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle beschränken, welche ohne eine neue Hypothese also streng abgeleitet werden können.

Wir fassen hierzu die Ergebnisse unserer Überlegungen betreffend der Dynaden nochmals kurz zusammen.

1. Für die Mikrodynaden Δ_0:

a) Nur die Mikrodynaden Δ_0 haben einen endlichen materiellen Inhalt $|\Delta_0|$, welcher durch die Ungleichung

$$|\Delta_0| \leqq \frac{n}{n_{\text{R. G.}}^{(\min)}} \text{ (chem. Bruttoformel)}$$

nach oben eingeschränkt ist.

b) Die Kräfte, welche die materiellen Partikeln in je einer Mikrodynade zusammenhalten, liefern keinen Beitrag zu den Kohäsionskräften des Kristalls.

Da 1a und 1b für alle Mikrodynaden gelten, so gelten sie insbesondere auch für die Mikrobausteine des Kristalls.

Digitized by Google

2. Für die Makrodynaden, also für die Dynaden-Ketten, -Netze und -Raumgitter:

a) Die Dynaden-Ketten, -Netze und -Raumgitter sind ∞ groß und erstrecken sich // den möglichen Kristall-Kanten, -Flächen und -Raumgittern ins ∞.

b) Diejenigen Kräfte, welche die Mikrodynaden miteinander zu Makrodynaden, also zu Dynaden-Ketten, -Netzen und -Raumgittern verbinden, machen sich als die Kohäsionskräfte des Kristalls bemerkbar.

Die weitere Systematik lehrt, daß in jedem Kristall die in ihm enthaltenen Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} in die Hauptsymmetriegruppen $\{\Sigma_0\}$, $\{\Sigma_I\}$, $\{\Sigma_{II}\}$, $\{\Sigma_{III}\}$, die in ihm enthaltenen Inseln J_0, J_I, J_{II}, J_{III} in die entsprechenden Hauptinseln $[J\{\Sigma_0\}]$, $[J\{\Sigma_I\}]$, $[J\{\Sigma_{II}\}]$, $[J\{\Sigma_{III}\}]$, und die in ihm enthaltenen Dynaden Δ_0, Δ_I, Δ_{II}, Δ_{III} in die entsprechenden Mikro-, Ketten-, Netz- und Raumgitterbausteine, d. h. in die Hauptdynaden $[\Delta_0]$, $[\Delta_I]$, $[\Delta_{II}]$ und $[\Delta_{III}]$ eingeordnet werden können, wobei die Hauptdynaden $[\Delta_\varrho]$ in den entsprechenden $[J_{\{\Sigma_\varrho\}}$ (für $\varrho = 0$, I, II und III) enthalten sein müssen.

Dabei muß die Symmetriegruppe jeder Hauptinsel $[J\{\Sigma_\varrho\}]$ eine Hauptsymmetriegruppe $\{\Sigma_\varrho\}$ sein; über die Symmetriegruppen der Hauptdynaden, also der Mikro- und Makrobausteine, läßt sich aber zunächst nicht mehr aussagen, als daß sie mit der Symmetriegruppe einer Insel identisch und somit in einer Symmetriegruppe derselben Kategorie enthalten sein müssen, entsprechend der Beziehung: $[\Delta_\varrho] = J_\varrho \leq [J\{\Sigma_\varrho\}]$ (für $\varrho = 0$, I, II und III). Für die Kohäsionskräfte im Kristall ergibt sich:

Da die Kräfte, welche die Atome in je einem Mikrobaustein $[\Delta_0]$ zusammenhalten, keinen Beitrag zu den Kohäsionskräften des Kristalls liefern, so müssen sich die Kohäsionsminima im Kristall // zu den Kettenbausteinen $[\Delta_I]$ und den -Netzbausteinen $[\Delta_{II}]$ vorfinden, weil zufolge der Dynadeneigenschaft der Bausteine definitionsgemäß geringere Kräfte bei der Trennung der Bausteine voneinander, als beim Zerreißen der einzelnen Bausteine selbst zu überwinden sind.

Die physikalische Bedeutung der Dynaden und Bausteine für die Kohäsionskräfte im Kristall ist somit evident, sie ist aber nur ein Spezialfall der allgemeinen Bedeutung der Dynaden für die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften der Kristalle.

Um diese allgemeine Bedeutung der Dynaden klar hervortreten zu lassen, müssen wir den Energieinhalt der Kristalle auf Grund der kinetischen Theorie der Materie genauer studieren.

Beziehung zwischen der kinetischen Theorie der Materie, den Dynaden und Kristallbausteinen. Die kinetische Theorie der Materie führt den Energiegehalt der Materie auf die potentielle und die kinetische Energie der materiellen Einzelpartikeln zurück.

Mit Hilfe dieser Theorie ist es gelungen, die wesentlichen physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Gase, auf einfache modellmäßige Vorstellungen zurückzuführen und in Übereinstimmung mit den physikalisch-chemischen Erfahrungen die Molekulargröße zu berechnen.

Vom Standpunkt der kinetischen Theorie der Materie haben wir stets diejenigen größten Atomgruppen, welche sich im Raum einheitlich bewegen, als die Bausteine des betrachteten materiellen Systems anzusehen[1]).

Nun ist aber im Gas die einheitliche Bewegung der Bausteine nur eine Folge des Umstandes, daß jede Partikel eines Bausteins durch stärkere Kräfte an diesen Baustein, als an alle übrigen nicht in diesem Baustein enthaltenen Atommengen gebunden ist, daß also — kurz gesagt — diese kinematisch definierten Bausteine die größten Dynaden im Gas sind. Die kinematische Definition der Bausteine läßt sich somit für Gase identisch durch eine rein dynamische, d. h. nur

[1]) Wir vermeiden hier absichtlich das Wort Molekül, weil die einheitlich bewegten Atomgruppen auch Radikale oder einzelne Atome sein können, und durch die Anwendung des Wortes Molekül Verwechslungen zu befürchten sind.

Digitized by Google

auf das interatomare Kraftfeld gegründete ersetzen. Der Einfachheit halber wollen wir dabei auch die größten Dynaden als Hauptdynaden bezeichnen. Wir erhalten dann den folgenden Satz:

Die für den Gaszustand rein kinetisch definierten Bausteine sind mit den Hauptdynaden des Gases identisch.

Wir können nun zeigen, daß dieser Satz nicht nur für Gase, sondern für jede homogene Phase, insbesondere auch für die Kristalle gilt, d. h. daß die kinetische Definition von Bausteinen im Kristall mit der hier vorgeschlagenen dynamischen identisch sein muß.

Um diesen Nachweis zu führen, müssen wir uns für den Energieinhalt der Kristalle auf den Boden der Quantentheorie stellen[1]).

Wir stellen uns dabei die Atome im Kristall als Oszillatoren vor, deren Schwingungen durch das interatomare Kraftfeld und den Energieinhalt, also die Temperatur des Kristalls in der Weise bestimmt sind, daß die Oszillatoren mit der schwarzen Strahlung, welche der Temperatur des Kristalls entspricht, im Strahlungsgleichgewicht stehen. Wir gehen nun zunächst von einer hinreichend hohen Temperatur aus, bei welcher alle Oszillatoren im Kristall merklich gegeneinander schwingen, lassen dann die Temperatur langsam bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes abnehmen und fragen nun, wie sich der Schwingungszustand der Oszillatoren dabei ändern wird.

Mit sinkender Temperatur fällt zunächst in der schwarzen Strahlung der Gehalt an großen Quanten, während gleichzeitig der Gehalt an immer kleineren Quanten relativ zunimmt.

Der Schwingungszustand der Oszillatoren im Kristall muß sich nun mit dem Strahlungsgleichgewicht in demselben Sinne ändern, d. h. aber die Energie der Schwingungen hoher Frequenzen. also großer Quanten muß mit sinkender Temperatur abnehmen und die Energie kleiner Frequenzen, also kleiner Quanten relativ zunehmen.

Da nun hohe Frequenzen und große Quanten starken Bindungen, niedere Frequenzen und kleine Quanten schwachen Bindungen der Atome im interatomaren Kraftfeld des Kristalls entsprechen, so läßt sich die Änderung des Schwingungszustandes der Oszillatoren mit sinkender Temperatur als sukzessives „Einfrieren", d. h. Erstarren der stärkeren interatomaren Bindungen relativ zu den schwächeren beschreiben, sodaß mit sinkender Temperatur immer größere Atomgruppen merklich untereinander verbunden werden und demgemäß merklich einheitlich im Gitter schwingen müssen[2]).

Man erkennt nun sofort, daß die Dynaden des Kristalls dabei als diese merklich einheitlich schwingenden Atomgruppen in Erscheinung treten müssen. Definitionsgemäß ist ja jedes Atom einer Dynade durch stärkere Kräfte und mithin durch höhere Frequenzen und größere Quanten an sie als an alle übrigen nicht in der Dynade enthaltenen Atommengen gebunden. Bei dem mit sinkender Temperatur sukzessive fortschreitenden Erstarren der stärkeren Bindungen relativ zu den schwächeren muß demnach der Schwingungszustand jeder Dynade im Gitter immer einheitlicher werden. Eine hinreichend feine Beobachtung der Änderung des Schwingungszustandes des Gitters mit abnehmender Temperatur müßte also prinzipiell stets die Dynaden erkennen lassen.

Durch diese Überlegung ist also bewiesen, daß vom Standpunkt der kinetischen Theorie der Materie bei hinreichend tiefen Temperaturen dieselben Atomgruppen kinematisch durch

[1]) Die nachfolgenden Überlegungen schließen sich auf das engste an die grundlegende Arbeit von W. Nernst, Göttinger Vorträge (Leipzig 1914), an; in dieser hat W. Nernst als erster eine quantitative Definition der Kristallmoleküle vorgeschlagen und ihre Größe aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen berechnet.

[2]) Diese Vorstellung kann auch herangezogen werden, um den oben erwähnten Reduktionsprozeß physikalisch zu deuten.

Digitized by Google

merklich einheitliche Bewegung ausgezeichnet sind, welche oben vom Standpunkt des interatomaren Kraftfeldes, also rein statisch, als Dynaden definiert wurden.

Dieselbe Überlegung läßt sich nun auch dazu verwenden, um innerhalb der Dynaden noch die besondere Bedeutung der Hauptdynaden, also der Kristallbausteine, in Evidenz zu setzen.

Wir schließen hiermit die Diskussion der Dynaden im Kristall ab und fassen das Ergebnis dieser Mitteilung zusammen:

Eine strenge Analyse des Kristallbaus läßt sich auf die Transformationseigenschaften und den materiellen Inhalt des Kristalls gründen; dabei sind die Transformationseigenschaften des Kristalls durch die Röntgenogramme, der materielle Inhalt durch die qualitative und quantitative Elementaranalyse und die Dichte des Kristalls bestimmt.

Zur Durchführung der Analyse werden zunächst die neuen Begriffe der Inseln und Dynaden eingeführt, wobei die Insel, ein rein geometrischer Begriff, so eingeführt wird, daß sie eine Gruppe J von Partikeln bezeichnet, welche mit jeder strukturell gleichwertigen alle oder keine Partikel gemeinsam hat, während die Dynade, ein rein dynamischer Begriff, eine Gruppe Δ von Atomen bezeichnet, von der Art, daß jedes Atom von Δ durch stärkere Kräfte an Δ als an jede nicht in Δ enthaltene Atommenge gebunden ist.

Experimentell bestimmbar sind zunächst nur alle Inseln des Kristalls; da sich jedoch streng zeigen läßt, daß jede Dynade eine Insel sein muß (aber nicht umgekehrt jede Insel auch eine Dynade!), so beansprucht die Kristallanalyse auf Grund der Inseln auch Vollständigkeit in bezug auf die Dynaden.

Der geometrische und der dynamische Aufbau des Kristalls läßt sich sodann durch eine detaillierte Begriffsbildung vom Standpunkt der Transformationseigenschaften systematisch und übersichtlich auf Grund der Hauptinseln und Hauptgitter bzw. Hauptdynaden beschreiben und von hier aus der Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften deutlich machen.

Dem Elektrophysik-Ausschuß und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der van't Hoff-Stiftung bin ich für die Bewilligung der Mittel für die Durchführung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. A. Reis danke ich für seine vielseitigen Anregungen, die er mir im Laufe von Diskussionen über die hier behandelten Fragen zuteil werden ließ.

Digitized by Google

Digitized by Google

Mitteilungen
aus dem
Materialprüfungsamt
und dem
Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung
zu Berlin-Dahlem

Sonderheft Nr. IV

Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen

Von

Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer
Direktor im Staatl. Materialprüfungsamt,
stellv. Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts
für Metallforschung

Dr. phil. M. Hansen
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Kaiser Wilhelm-Institut
für Metallforschung

Mit 172 Abbildungen

Berlin
Verlag von Julius Springer
1927

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 1

A. Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild 1

I. Die Gleichgewichtslinien und Zustandsfelder der verschiedenen Kristallarten (Phasenschaubild), vornehmlich auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchungen 1

a) Geschichtlicher Überblick 1

b) Kritische Zusammenfassung der einzelnen Ergebnisse 16

1. Die Peritektikale BCD (α + Schmelze $\rightleftarrows \beta$) 16
2. Die Kurven AD und AB des Beginns und des Endes der Erstarrung der α-Mischkristalle 17
3. Die $\alpha(\alpha + \beta)$-Grenzkurve BE 18
4. Die $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve CF 19
5. Die Kurven DH und CG des Beginns und des Endes der Erstarrung der β-Mischkristalle 25
6. Die Peritektikale GH (β + Schmelze $\rightleftarrows \gamma$) 26
7. Die $\beta(\beta + \gamma)$-Grenzkurve GJ 26
8. Die $\gamma(\beta + \gamma)$-Grenzkurve HK 28
9. Die Kurven HN und HL des Beginns und des Endes der Erstarrung der γ-Mischkristalle 29
10. Die Peritektikale LMN (γ+ Schmelze $\rightleftarrows \delta$) 29
11. Die Peritektikale OPQ (δ + Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$) 30
12. Die Kurven NQ und MO des Beginns und des Endes der Erstarrung der δ-Mischkristalle 31
13. Die Dystektikale RST ($\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$), die $\delta(\delta + \gamma)$-Grenzkurve MS, die $\delta(\delta + \varepsilon)$-Grenzkurve OS, die $\gamma(\delta + \gamma)$-Grenzkurve LR und die $\varepsilon(\delta + \varepsilon)$-Grenzkurve PT 31
14. Das $(\gamma + \varepsilon)$-Zustandsfeld $R'RTT'$ 33
15. Die Kurven QW und PU des Beginns und des Endes der Erstarrung der ε-Mischkristalle 34
16. Die Peritektikale UVW (ε + Schmelze $\rightleftarrows \eta$) 34
17. Das $(\varepsilon + \eta)$-Zustandsfeld $U'UVV'$ 34
18. Die Kurven WZ und VZ des Beginns und des Endes der Erstarrung der η-Mischkristalle 35
19. Haben Zink und Kupfer Umwandlungspunkte? 35

c) Das Kombinationsschaubild 35

d) Anhang. Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach einer Arbeit von E. Crepaz (1926) 36

II. Die Umwandlungen im β- und γ-Mischkristall und über die vermutete Umwandlung im α-Mischkristall 37

a) Die Umwandlung im β-Mischkristall bei 453° bis 470° 37

1. Geschichtlicher Überblick 37
2. Kritische Zusammenfassung 59
3. Schlußwort 62

b) Die Umwandlung im γ-Mischkristall bei 280° 63

c) Über die vermutete Umwandlung im α-Mischkristall 65

B. Die vermuteten Verbindungen des Kupfers mit Zink 66

I. Einleitung 66

II. Über die Anwendbarkeit von Spannungs- und Leitfähigkeitskurven zur Konstitutionsforschung. (Nachweis von Verbindungen.) 70

a) Die Spannungs-Konzentrationskurve 70

b) Die Leitfähigkeits-Konzentrationskurve 72

Digitized by Google

III. Kritische Besprechung der einzelnen vermuteten Kupfer-Zinkverbindungen 74
a) Die Zusammensetzung Cu_2Zn mit 66,67 Atom-% Cu = 66,07 Gew.-% Cu 74
b) Die Zusammensetzung CuZn mit 50,0 Atom-% Cu = 49,31 Gew.-% Cu. 74
c) Die Zusammensetzung Cu_2Zn_3 mit 40,0 Atom-% Cu = 39,37 Gew.-% Cu 77
d) Die Zusammensetzung $CuZn_2$ mit 33,33 Atom-% Cu = 32.74 Gew.-% Cu 79
e) Die Zusammensetzung Cu_4Zn_9 mit 30,76 Atom-% Cu = 30,18 Gew.-% Cu 79
f) Die Zusammensetzung $CuZn_4$ mit 20,0 Atom-% Cu = 19,56 Gew.-% Cu 79
g) Die Zusammensetzung $CuZn_6$ mit 14,29 Atom-% Cu = 13,95 Gew.-% Cu 80

IV. Schlußwort 80

C. Die Röntgenstruktur der Kupfer-Zinklegierungen 80

I. Einleitung 80

II. Die einzelnen Versuchsergebnisse 81
a) Die α-Kristallart 81
b) Die β-Kristallart 81
c) Die γ-Kristallart 82
d) Die ε-Kristallart 83
e) Die η-Kristallart 83

III. Schlußwort 83

D. Eigene Untersuchungen zur endgültigen Festlegung der noch zweifelhaften Teile des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes der Kupfer-Zinklegierungen 84

I. Einleitung 84

II. Experimentelles 84
a) Herstellung der Schmelzen 84
b) Abkühlungskurven 85
c) Gießen 85
d) Wärmebehandlung 85
e) Ätzmittel 86
f) Analyse 86

III. Versuchsergebnisse 87
a) Die vermutete Umwandlung im α-Mischkristall 87
b) Die $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve 90
1. Der Kurventeil von 905° bis 500° 90
2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur 102
c) Die $\beta(\beta + \gamma)$-Grenzkurve 105
1. Der Kurventeil von 833° bis 500° 106
2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur 113
d) Ergänzende Untersuchung über die Umwandlung im β-Mischkristall 116
e) Die Erstarrung der Schmelzen mit 36 bis 45% Kupfer 117
f) Die $\gamma(\beta + \gamma)$-Grenzkurve 119
g) Die Erstarrung und Umwandlung der Kupfer-Zinklegierungen mit 33 bis 0% Kupfer . . 122
1. Thermische Untersuchung 123
2. Mikroskopische Untersuchung 128

IV. Zusammenfassung und Schlußergebnis 136

Literatur 141

Namenverzeichnis 147

Sachverzeichnis 149

Digitized by Google

Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen.

Eine Monographie

von

O. Bauer und **M. Hansen**
Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Einleitung.

Die Grundlage der Erkenntnis der Eigenschaftsänderungen von Legierungsreihen in Abhängigkeit von der Konzentration ist und bleibt das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild.

Seit dem Einsetzen der exakten metallographischen Forschung ist der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen, entsprechend ihrer besonderen Bedeutung für die Technik, in umfangreichstem Maße Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Angaben der verschiedenen Forscher widersprechen sich jedoch in vielen Punkten; zudem sind die einzelnen Arbeiten in zahlreichen Zeitschriften des In- und Auslandes verstreut und daher weiteren Kreisen nur schwer zugänglich.

K. Bornemann[1]) hat bereits im Jahre 1909 und W. Guertler[2]) im Jahre 1912 den Versuch gemacht, das damals bekannte Tatsachenmaterial zu sichten und kritisch zu bearbeiten.

Beide Autoren gelangten dabei zu Zustandsschaubildern, die zwar in den wesentlichsten Teilen gut übereinstimmten, bei denen aber noch Fragen offen bleiben mußten. Inzwischen sind zahlreiche weitere, darunter sehr wertvolle Arbeiten erschienen, durch die die alten Zustandsschaubilder zum Teil in wesentlichen Punkten umgestaltet wurden.

Eine erneute kritische Sichtung und Zusammenfassung des vorliegenden Tatsachenmaterials unter einheitlichen Gesichtspunkten erschien daher gerechtfertigt. Im einzelnen soll dabei so verfahren werden, daß, unter Berücksichtigung des Schrifttums der letzten 30 Jahre, zunächst ein historischer Überblick über die Entwicklung des Zustandsschaubildes der Kupfer-Zinklegierungen gegeben wird; daran anschließend soll dasjenige zusammengefaßt werden, was auf Grund wiederholter und eindeutiger Feststellungen als einwandfrei feststehend angesehen werden darf; überall da, wo noch Fragen offen oder zweifelhaft erschienen, ist der Versuch gemacht, sie durch eigene Versuche und Untersuchungen zu klären. Zum Schluß wird unter Zugrundelegen fremder und eigener Untersuchungen das Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen, wie es sich nach dem heutigen Stande der Erkenntnis darstellt, gegeben.

A. Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild.

I. Die Gleichgewichtslinien und Zustandsfelder der verschiedenen Kristallarten, vornehmlich auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchungen.

a) Geschichtlicher Überblick.

Die erste eingehendere Beschreibung des mikroskopischen Feingefüges von Kupfer-Zinklegierungen rührt wohl von H. Behrens[3]) (1894) her. Er macht Mitteilungen über Kristallisationserscheinungen und die Färbung einiger Legierungen und schließt aus seinen Beobachtungen auf die Existenz von den drei Verbindungen CuZn (49,3% Cu)*), $CuZn_2$ (32,7% Cu)

*) Überall, wo Prozente angegeben sind, sind Gewichtsprozente gemeint.

Digitized by Google

und $CuZn_4$ (19,6% Cu). Seine Auslassungen sind heute jedoch nur noch von historischem Interesse.

In einer umfangreichen Arbeit hat dann G. Charpy[4]) im Jahre 1896 neben Angaben über die mechanischen Eigenschaften, ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung und ihre Beeinflussung durch Warmbehandlung (Ausglühen) die erste Kurve des Beginns der Erstarrung (Abb. 1) und zahlreiche Photographien des Feingefüges veröffentlicht. Da die pyrometrische Temperaturmessung damals noch in den ersten Anfängen steckte, so haften seinen Temperaturbestimmungen naturgemäß große Fehler an*). Aus der Richtungsänderung der Erstarrungskurve bei der Zusammensetzung $CuZn_2$ folgerte er in Übereinstimmung mit Behrens[3]) (Härtemaximum), A. P. Laurie[108]) (1888) (plötzliche Änderung des Potentials) und H. Le Chatelier[110]) (1895) (Rückstandsanalyse) die Existenz einer Verbindung von dieser Formel. Heute wissen wir, daß ein solcher Schluß auf Grund dieser Tatsachen allein nicht möglich ist.

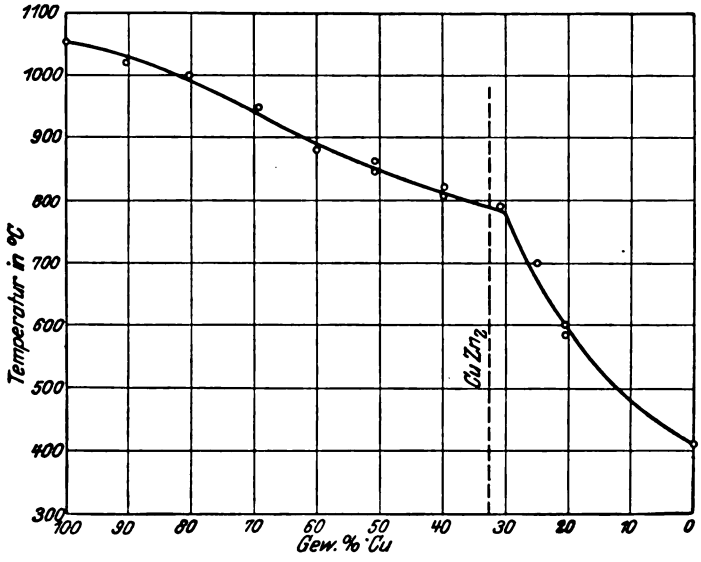


Abb. 1. Die Kurve des Beginns der Erstarrung der Kupfer-Zinklegierungen nach Charpy.

Das Feingefüge von gegossenem, kaltbearbeitetem und geglühtem Material wird von Charpy[4]) (1896) eingehend beschrieben. Er unterscheidet dabei schon verschiedene Legierungsgruppen, und zwar:

1. Legierungen mit 0 bis 35% Zink, die im gegossenen Zustande aus zonigen, dendritischen Kristallen aufgebaut waren. Durch Glühen, vornehmlich nach voraufgegangener Kaltbearbeitung, wurden diese Kristalle in sich einheitlicher und bekamen geradlinige Umgrenzungen, eine Tatsache, die das Vorhandensein fester Lösungen in diesem Konzentrationsbereich erweist, was auch schon von Charpy ausgesprochen wurde.

2. Legierungen mit 35 bis 45% Zink, die aus zwei vom Ätzmittel verschieden angreifbaren Kristallarten bestanden: „einem amorphen Magma" (β) und Kristallen, die „schlecht ausgebildet und unregelmäßig umgrenzt waren" (α). Mit wachsendem Zinkgehalt nahm die Menge der im „Magma" eingelagerten Kristalle ab.

3. Eine Legierung mit 45% Zink bestand wieder nur aus einer Kristallart (homogene Polyeder).

4. Über Mischungen mit mehr als 45% Zink macht Charpy nur lückenhafte Angaben. Während er eine Legierung mit 67% Zink für homogen hielt, beobachtete er bei noch höherem Zinkgehalt wieder zwei Kristallarten, die sich gegenüber Kalilauge verschieden verhielten.

Zusammenfassend sprach er über die Konstitution der CuZn-Legierungen die folgende Ansicht aus: „Die Legierungen mit 0 bis 34,5% Zn werden aus isomorphen Mischungen von Kupfer und der Verbindung Cu_2Zn (31% Zn) gebildet. Die Legierungen mit 34,5—67,3% Zn

*) Er gibt z. B. den Schmelzpunkt des Kupfers zu 1054° an.

Digitized by Google

sind Mischungen aus wechselnden Mengen von Cu_2Zn und $CuZn_2$ und die mit mehr als 67,3% Zn solche von Zink mit der Verbindung $CuZn_2$."

In einer zweiten Abhandlung[5]) (1897) werden diese Anschauungen ein wenig verändert und erweitert.

Das Jahr 1897 brachte einen großen Fortschritt. Unmittelbar nacheinander veröffentlichten C. T. Heycock und F. H. Neville[6]) und W. C. Roberts-Austen[7]) die Ergebnisse ihrer thermischen Untersuchungen. Abb. 2 gibt den von Heycock und Neville ermittelten Teil des Erstarrungsschaubildes wieder.

Hiernach wird der Erstarrungspunkt des Zinks schon durch den kleinsten Kupferzusatz erhöht. Die Horizontale bei 423 bis 424°*) kann daher nur eine Peritektikale sein, bei deren

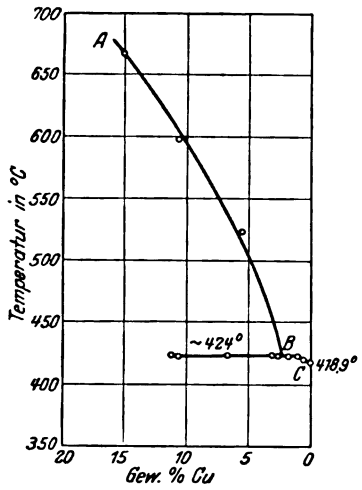


Abb. 2. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung der Kupfer-Zinklegierungen mit 15—0% Cu nach Heycock und Neville.

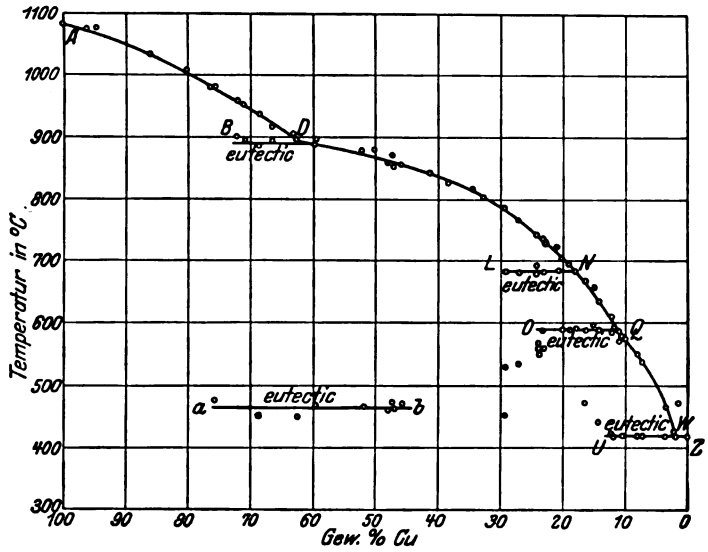


Abb. 3. Erstarrungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Roberts-Austen.

Temperatur eine längs AB primär ausgeschiedene Kristallart mit einer Schmelze von etwa 2,3% Cu (Punkt B) unter Bildung einer zinkreichen Kristallart reagiert. Über die Lage des peritektischen Punktes und den Verlauf der Löslichkeitsgrenze der zinkreichsten Kristallart sagt das Schaubild nichts aus.

Die erste vollständige Erstarrungskurve wurde von Roberts-Austen angegeben (s. Abb. 3). Nach Roberts-Austen besteht sie aus den 5 Ästen AD, DN, NQ, QW und WZ und den 4 Horizontalen BD, LN, OQ und UW, die er irrtümlich für eutektische Gerade hielt. Für eine weitere Horizontale zwischen 45 und 40% Cu findet sich in einer von ihm veröffentlichten Abkühlungskurve einer Legierung mit 41,2% Cu ein deutlicher Hinweis, dem er aber keine Beachtung geschenkt hat. Die Roberts-Austensche Erstarrungskurve ist bis auf den heutigen Tag kaum berichtigt worden; hinsichtlich der zinkreichsten Legierungen ist sie gegenüber der von Heycock und Neville gegebenen (Abb. 2) als ein kleiner Rückschritt anzusehen, da aus der von Roberts-Austen veröffentlichten Tabelle der thermischen Daten nicht eindeutig hervorgeht, daß der Erstarrungspunkt des Zinks durch Kupferzusatz unmittelbar erhöht wird.

*) Der Schmelzpunkt des Zinks wurde bei 418,93° gefunden.

Digitized by Google

Zwischen 76 und 46% Cu beobachtete Roberts-Austen weiterhin schwache thermische Effekte bei Temperaturen zwischen 473 und 450°, durch die er auf eine Eutektikale bei 465 bis 470° schloß.

Schon jetzt mag erwähnt werden, daß das Vorhandensein einer solchen Horizontalen alsbald in Abrede gestellt wurde. Erst 14 Jahre später gelang der einwandfreie Nachweis ihrer Existenz. In der Folgezeit hat sich dann um die Festlegung und Deutung dieser thermischen Effekte ein Streit der Meinungen entwickelt, der noch heute nicht als abgeschlossen angesehen werden kann.

Einen vorläufigen Abschluß fanden die Untersuchungen über die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge durch die grundlegende Arbeit von E. S. Shepherd[8]), die im Jahre 1904 erschien. Sein Gleichgewichtsschaubild ist in Abb. 4 wiedergegeben.

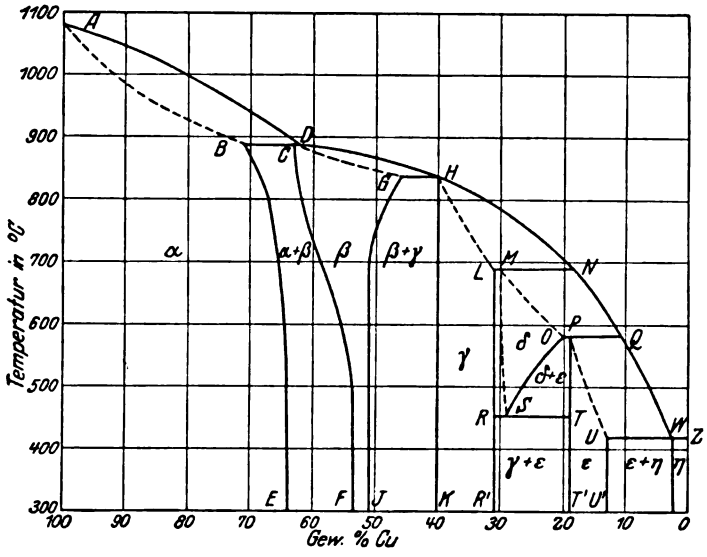


Abb. 4. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Shepherd.

Sieht man von Abweichungen von höchstens $\pm 10°$ ab, so ist seine Kurve des Beginns der Erstarrung eine volle Bestätigung der Kurve von Roberts-Austen. Dasselbe gilt für die Temperaturen und die Ausdehnung der Peritektikalen, als welche die horizontalen Geraden *BD*, *GH*, *LN*, *OP* und *UW* erkannt wurden. Neu war der Beweis der Existenz der Peritektikalen *GH* bei 840° zwischen 45 und 40% Cu. Der große Fortschritt dieser Arbeit aber lag darin, daß Shepherd zum ersten Male die Natur der Reaktionen untersuchte, die sich nach beendeter Erstarrung im festen Zustande in den Legierungen abspielen.

Shepherd erkannte, daß die Temperaturen der 6 Kurvenabschnitte *AD*, *DH*, *HN*, *NQ*, *QW* und *WZ* der Abscheidung von ebenso vielen Mischkristallarten (α, β, γ, δ, ε und η) entsprechen. Bei den Temperaturen der Horizontalen, *BD*, *GH*, *LN*, *OQ* und *UW* setzen sich die primär ausgeschiedenen Mischkristalle der Konzentrationsbereiche dieser Horizontalen mit der jeweils überiggebliebenen kupferärmeren Schmelze unter Bildung der nächstfolgenden kupferärmeren Kristallart um, z. B. α + Schmelze $\longrightarrow \beta$. Beim Erhitzen erfolgt die Umsetzung in entgegengesetzter Richtung. Bei Temperaturen unterhalb der gebrochenen Soliduslinie *A B C G H L M O P U W Z* ist alles erstarrt. Im festen Zustande finden nach Shepherd in den verschiedenen Konzentrationsgebieten folgende Vorgänge statt:

Die Löslichkeit des Kupfers für Zink (α-Mischkristall) nimmt mit fallender Temperatur längs *BE* zu (*B* = 71,0% Cu, *E* = 64,0% Cu).

Das Zustandsgebiet des β-Mischkristalls wird begrenzt von den Kurven *CF* und *GJ*, längs denen bei fallender Temperatur unter Ausscheidung von α- bzw. γ-Kristallen Entmischung der β-Kristallart eintritt. *F* und *J* liegen bei 53,5 bzw. 51,0% Cu.

Die δ-Kristallart ist bei Raumtemperatur nicht existenzfähig: sie zerfällt bei 445° unter Bildung eines Eutektoids aus den gesättigten γ- und ε-Mischkristallen *R* und *T*.

Digitized by Google

Entgegen den sorgfältigen Messungen von Heycock und Neville liegt die Temperatur der Peritektikalen UW nach Shepherd bei 419°.

Die von Roberts-Austen gefundene Horizontale bei etwa 465° zwischen 76 und 46% Cu konnte Shepherd trotz zahlreicher Versuche weder thermisch noch mikroskopisch bestätigen; er schrieb sie einem experimentellen Fehler zu: „Eine Legierung mit 52% Cu ist nach dreitägigem Glühen bei 300° noch homogen, so daß sich die Kurvenzüge DF und GJ, wenigstens bis herunter zu Raumtemperatur, nicht treffen." Das Vorhandensein von chemischen Verbindungen wird von Shepherd verneint; er hält alle Kristallarten für feste Lösungen. Auf weitere zahlenmäßige Einzelheiten soll bei der zusammenfassenden Darstellung aller Arbeiten eingegangen werden.

Der Verlauf der Entmischungs- oder Löslichkeitskurven konnte wegen der schwachen Effekte und der Verzögerungen, die solchen Vorgängen naturgemäß anhaften, nicht thermisch ermittelt, sondern mußte durch Gefügebeobachtung von geglühten und darauf abgeschreckten Probestücken festgestellt werden. Die Kurven wurden bis herunter zu 400° verfolgt. Die Möglichkeit der genauen Festlegung dieser Kurven ist eine Frage der Abschreckgeschwindigkeit. Erfolgt das Abschrecken nicht schnell genug, so kann, wenn überdies die Entmischungsneigung groß ist, unter Umständen ein Fehler von etwa 100° auftreten. Diese Schwierigkeiten mögen ein Grund dafür gewesen sein, daß sich die späteren Forscher fast gar nicht mit Abschreckversuchen befaßt haben. Bis in die neueste Zeit ist allgemein nach dem Schaubild von Shepherd gearbeitet worden; auch die Kombinationsschaubilder von Bornemann und Guertler (s. w. u.), die besonders in Deutschland angenommen wurden, unterscheiden sich von dem Shepherdschen Schaubild nur in wenigen Einzelheiten. Immerhin mag es wundernehmen, daß man trotz der Bedeutung der Kupfer-Zinklegierungen erst in allerneuester Zeit die Notwendigkeit erkannt hat, die Shepherdschen Angaben nachzuprüfen, die zwar im Prinzip bestätigt wurden, quantitativ jedoch von den neueren Ergebnissen abweichen.

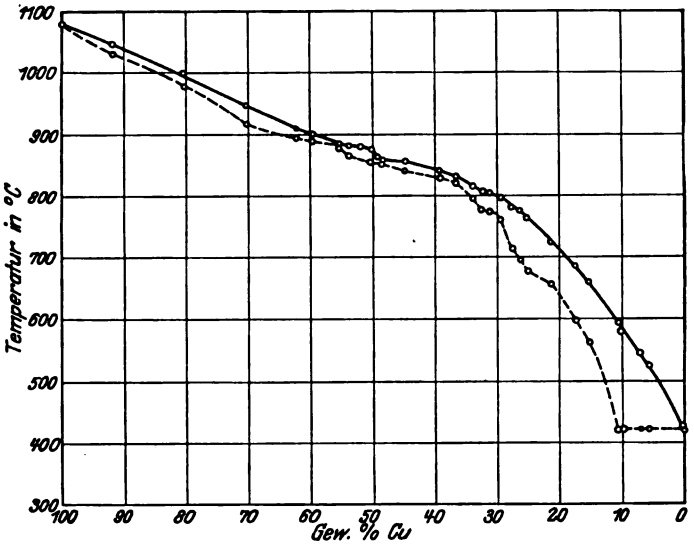


Abb. 5. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung der Kupfer-Zinklegierungen nach Sackur.

Im Jahre 1905 veröffentlichte O. Sackur[9]), ohne Kenntnis der Arbeiten von Roberts-Austen und Shepherd die Ergebnisse seiner Untersuchungen an Kupfer-Zinklegierungen. An dieser Stelle haben nur seine Bestimmungen der Erstarrungspunkte Interesse. Abb. 5 zeigt die von ihm gefundenen Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung. Da die Arbeit keine neuen Gesichtspunkte bringt, so mag die Wiedergabe des Schaubildes genügen. In Abschnitt B wird auf die Arbeit noch zurückzukommen sein.

Anläßlich einer Arbeit über den Einfluß von dritten Metallen auf die mechanischen Eigenschaften der Messinglegierungen konnte L. Guillet[10]) (1906) die Angaben von Shepherd über das Feingefüge der binären Cu-Zn-Legierungen mit der einen Ausnahme

Digitized by Google

bestätigen, daß er die Sättigungskonzentrationen des β-Mischkristalls zu 54,75% und 50,5% Cu bestimmte.

Einen weiteren Beitrag veröffentlichte 1908 V. E. Tafel[11]), dessen Erstarrungsschaubild Abb. 6 zeigt. Wie aus dem Schaubild ersichtlich ist, hat Tafel sich vor allem auf die genaue Festlegung der liquidus-Kurve und eines Teiles der solidus-Äste beschränkt. Die Abschnitte *AB*, *CG* und *GL* der solidus-Kurve sind von ihm erstmalig angegeben worden. Die Endpunkte und die peritektischen Punkte der verschiedenen Peritektikalen bestimmte er durch Messung der Haltezeiten. Die Peritektikale bei 830 bis 840° konnte Tafel nicht bestätigen, obgleich die solidus-Kurve bei ihm in diesem Bereich ein Stück horizontal verläuft. Er gelangt so zu einer theoretisch unmöglichen Lösung, da die Löslichkeitskurve *GJ* unmittelbar in der liquidus-Kurve endet. Die annähernde Richtung der beiden Löslichkeitskurven *CF* und *GJ* wurde von ihm durch einige thermische Effekte auf den Abkühlungskurven bestimmt *). Die Punkte *E* und *F* wurden der Shepherdschen Arbeit entnommen. Die Horizontale bei 460 bis 470° konnte ebenfalls nicht bestätigt werden.

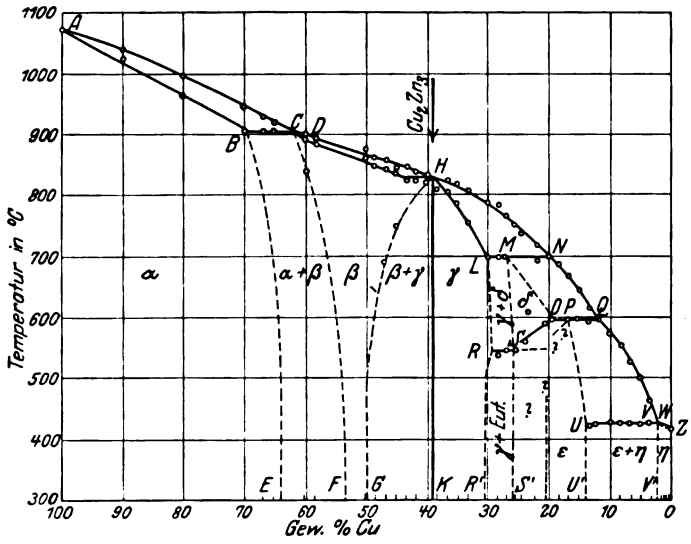


Abb. 6. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Tafel.

Nicht ganz aufgeklärt werden die Verhältnisse zwischen 30 und 15% Cu. Auf Grund der Haltezeiten bei 700° findet er den peritektischen Punkt *M* dieser Horizontalen bei etwa 27% Cu, während Shepherd auf die Möglichkeit hinweist, daß die Linien *LR* und *MS* (vgl. Abb. 4) zusammenfallen. Die Dystektikale *RS*, bei deren Temperatur die Reaktion $\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$ erfolgt, findet Tafel bei etwa 545° (Shepherd 455°), das Maximum der Haltezeiten (Punkt *S*) bei 26% Cu. Gegenüber Shepherds Befunden bei den zinkreichsten Legierungen gelangt Tafel zu einer vollen Bestätigung der von Heycock und Neville gegebenen Verhältnisse (s. Abb. 2). Die Konzentrationen der Punkte *K*, *R'*, *T'*, *U'* und *V'* weichen nur unerheblich von den entsprechenden Punkten des Schaubildes von Shepherd ab. Hinsichtlich der Existenz von Verbindungen gehen dagegen die Meinungen von Shepherd und Tafel auseinander. Nach eingehender Würdigung des über diesen Gegenstand vorhandenen Schrifttums (s. Abschnitt B) hält Tafel den an Kupfer gesättigten γ-Mischkristall für die Verbindung Cu_2Zn_3.

Zur Bewertung der Tafelschen Arbeit dürfte die Angabe unerläßlich sein, daß seine Reguli (30 g) recht erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung zeigten. Dem in Abb. 6 wiedergegebenen Schaubild wurden daher von Tafel die aus der Ein- und Auswage berechneten Werte zugrunde gelegt, wobei die Gewichtsdifferenz als Zinkverlust (Abbrand) in Anrechnung gebracht wurde.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch eine Arbeit von P. Arnemann[12]) (1910) erwähnt, die sich auf Legierungen bis zu 15% Cu beschränkt und eine Bestätigung der Befunde von Heycock und Neville sowie Tafel erbringt.

*) Bezüglich der damit verbundenen Unsicherheit vgl. das auf S. 5 Gesagte.

Digitized by Google

Im Jahre 1909 hat Bornemann[1]) es unternommen, aus den Arbeiten von Roberts-Austen, Shepherd und Tafel ein Idealgleichgewichtsschaubild aufzustellen (s. Abb. 7). Aus dem Vergleich der Abb. 3, 4 und 6 geht hervor, in welchem Grade die genannten Arbeiten im einzelnen berücksichtigt wurden.

Auch auf das von Guertler[2]), nach kritischer Bearbeitung der älteren Arbeiten, angegebene Zustandsschaubild (Abb. 8) kann hier nicht näher eingegangen werden. Die von beiden Verfassern offengelassenen Fragen sind in den Schaubildern 7 und 8 gestrichelt gezeichnet. Sie unterscheiden sich in der Hauptsache hinsichtlich der Legierungen mit 30 bis 20% Cu. Während Bornemann die Dystektikale ($\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$) mit Shepherd bei 455° annahm und auf diese Verhältnisse das von Tafel gefundene Zustandsgebiet ($\gamma + \delta$) übertrug, entschloß sich Guertler für die von Tafel angegebene Lage der Gleichgewichtslinien in diesem Gebiet. Erwähnt mag noch werden, daß Guertler einer Umwandlung des Zinks bei etwa 360° in seinem Schaubild (s. Abb. 8) Rechnung trägt. Hierauf wird unter A, I, b, Abschnitt 19 noch zurückgekommen.

Schien es, als hätten die Arbeiten über die Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen durch die kritische Bearbeitung von Bornemann und Guertler einen vorläufigen Abschluß gefunden, so trat doch bald ein neues Problem in den Vordergrund des Interesses und gab den Anstoß zu einer großen Anzahl von fruchtbaren Arbeiten.

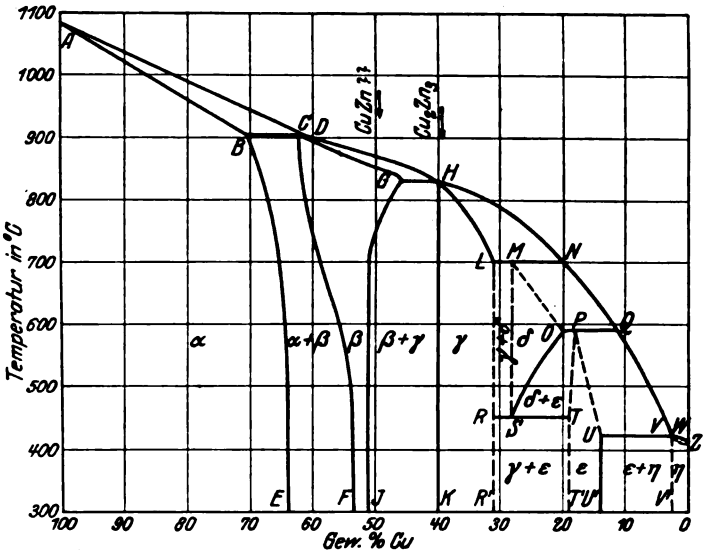


Abb. 7. Kombiniertes Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Bornemann.

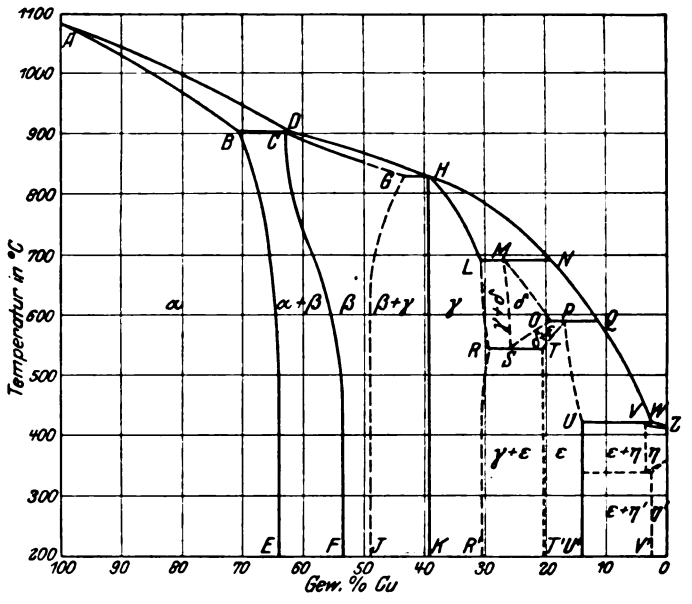


Abb. 8. Kombiniertes Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Guertler.

Es gelang nämlich H. C. H. Carpenter und C. A. Edwards[13]) im Jahre 1911 durch sorgfältig aufgenommene Erhitzungs- und Abkühlungskurven zu beweisen, daß die von Roberts-Austen zuerst festgestellte, von den späteren Bearbeitern jedoch bestrittene Reaktion

Digitized by Google

bei 460 bis 470° (s. Abb. 3: Horizontale ab) tatsächlich stattfindet. Sie stellten weiterhin fest, daß die Wärmetönungen, die sowohl beim Erhitzen als beim Erkalten auftraten, nur auf die Legierungen beschränkt blieben, die die β-Kristallart enthielten, während Roberts-Austen auch auf den Abkühlungskurven einiger Legierungen des α-Gebietes (62,6% Cu: 450°; 68,6% Cu: 450°; 75,4% Cu: 473°) schwache thermische Effekte gefunden zu haben glaubte.

Carpenter und Edwards schrieben diese Wärmetönung beim Erkalten dem Zerfall des β-Mischkristalles in ein Eutektoid ($\alpha + \gamma$) zu. Das Schaubild von Shepherd wurde daher von ihnen in der in Abb. 9 angegebenen Weise geändert.

Den eutektoiden Punkt X, bei dem sich die Kurvenzüge CF und GJ (s. Abb. 9) bei 470° schneiden, nahmen sie bei 52,25% Cu, der Mitte des Shepherdschen β-Zustandsfeldes bei dieser Temperatur, an.

Die Kritik, welche die Erklärung von Carpenter-Edwards hervorrief, veranlaßte Carpenter[14-16]) zu weiteren drei Arbeiten über den gleichen Gegenstand, die kurz nacheinander erschienen. Wenn es ihm auch, wie wir sehen werden (Abschnitt A, II, a), nicht gelang, einen einwandfreien Beweis für einen solchen Zerfall zu erbringen, so konnten die von ihm veröffentlichten Photographien des Feingefüges von lange unterhalb 460° geglühten Probestücken doch so überzeugend wirken, daß seine Deutung bald darauf fast allgemein anerkannt wurde.

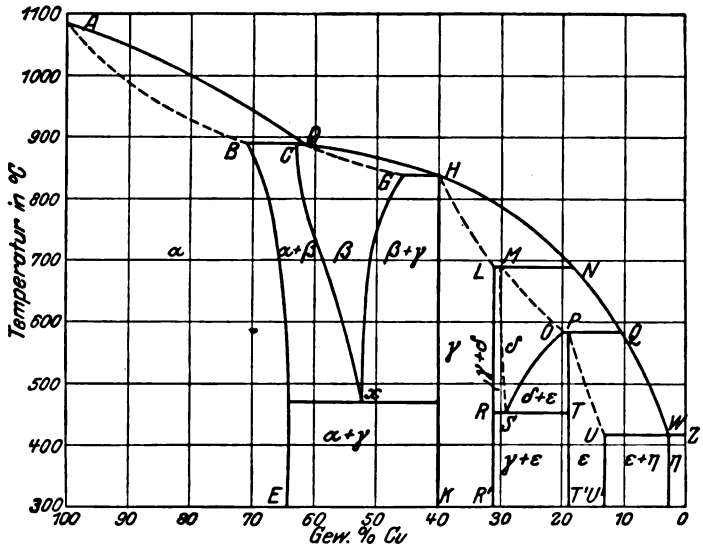


Abb. 9. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Carpenter und Edwards.

Neben dem Zustandsschaubild von Carpenter sind seit jener Zeit in einigen Arbeiten und Büchern Diagramme wiedergegeben, in denen außer dem von Carpenter gezeichneten Verlauf der Kurven CX und GX (Abb. 9) auch die von Shepherd festgestellten Löslichkeitskurven CF und GJ gestrichelt gezeichnet sind. Eine solche Wiedergabe erscheint berechtigt, weil der Zerfall des β-Mischkristalls, wie ihn Carpenter gezeigt haben will, wenn überhaupt, so erst durch äußerst langes Glühen bei 445° erzwungen werden konnte, so daß die β-Kristallart unterhalb 470° für praktische Zwecke auch weiterhin als homogen angesehen werden durfte.

Durch die Wiederentdeckung des thermischen Effektes bei 460 bis 470° gelangte die Konstitutionsforschung der Kupfer-Zinklegierungen in ein neues Entwicklungsstadium. Die große Zahl der Arbeiten, die sich daran anschlossen, macht es notwendig, die Umwandlung im β-Mischkristall in einem besonderen Abschnitt (A, II, a) zu behandeln. In diesem Abschnitt sollen auch die Carpenterschen Arbeiten ausführlich besprochen werden. Es mag an dieser Stelle nur der Hinweis genügen, daß die Deutung der Wärmetönung bei 460—470° durch Carpenter und Edwards in neuerer Zeit fast allgemein wieder fallengelassen wurde. In den folgenden Ausführungen werden wir kurz von der „Umwandlung im β-Mischkristall" sprechen.

Digitized by Google

1914 erschien eine Arbeit von N. Parravano[17]), die sich in erster Linie mit der Festlegung der Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation auf thermischem Wege unter Anwendung von 100 g-Schmelzen beschäftigt. Das Schaubild ist in Abb. 10 wiedergegeben. Die Kurven des Endes der Erstarrung der α-, β- und γ-Mischkristalle stimmen mit denen von Tafel angegebenen recht gut überein. Der Erstreckungsbereich der verschiedenen Horizontalen wurde lediglich mit Hilfe der Haltezeiten bestimmt; er weicht daher naturgemäß von den Bestimmungen Shepherds und Tafels ein wenig ab. In Übereinstimmung mit Tafel und im Gegensatz zu Shepherd fand Parravano die Dystektikale *RST* (Abb. 10) bei 545°. Die Löslichkeitskurven der verschiedenen Kristallarten wurden von ihm nicht ermittelt. Hinsichtlich der Reaktion im β-Mischkristall, für die er einige thermische Belege fand, schloß er sich der Deutung von Carpenter-Edwards an (Einzelheiten sind dem Schaubild zu entnehmen).

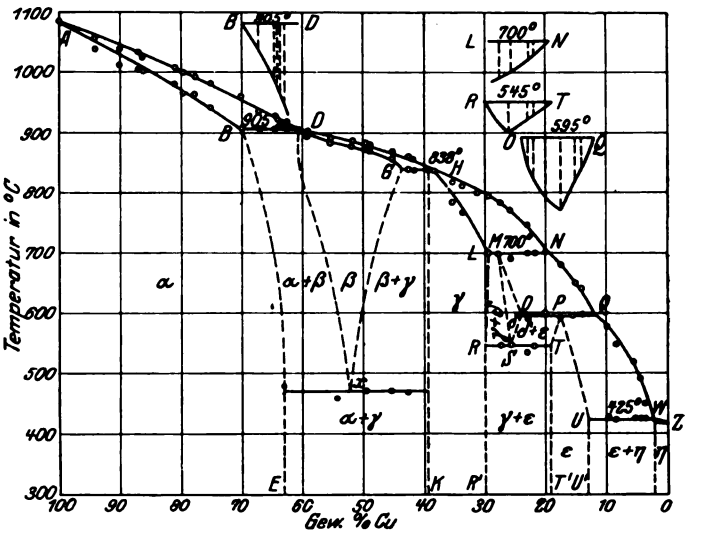


Abb. 10. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Parravano.

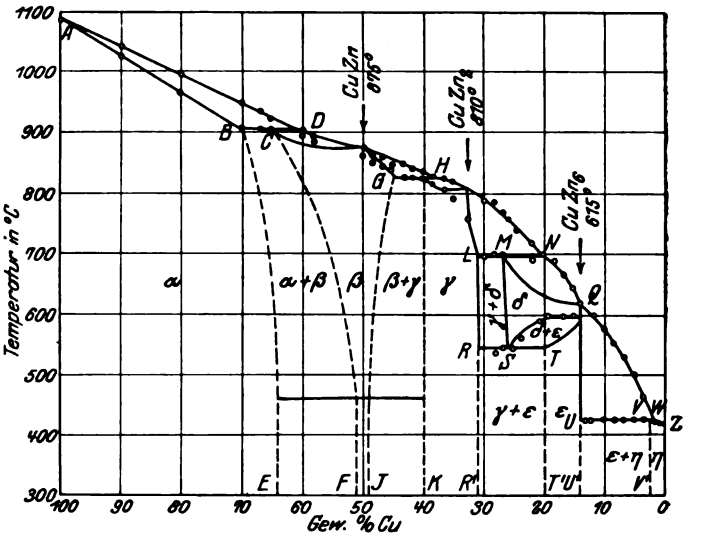


Abb. 11. Kombiniertes Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Broniewski.

Im folgenden Jahre veröffentlichte W. Broniewski[18]) eine Arbeit, in der die thermischen und mikrographischen Ergebnisse von Charpy, Roberts-Austen, Shepherd und Tafel und die Befunde anderer Untersuchungsmethoden (Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, der thermoelektrischen Kraft, der elektromotorischen Kraft, der Wärmeleitfähigkeit, des spezifischen Volumens, des Ausdehnungskoeffizienten und der Bildungswärme) besprochen und miteinander verglichen werden. In der irrigen Ansicht, daß sich die von ihm angenommenen Verbindungen CuZn (49,3% Cu), $CuZn_2$ (32,7% Cu) und $CuZn_6$ (14,0% Cu) unmittelbar aus der Schmelze ausscheiden und daher bei konstanter Temperatur erstarren müßten, kommt Broniewski zu einer anderen Auslegung der thermischen Ergebnisse Tafels (vgl. Abb. 11).

Digitized by Google

Aus dem von Broniewski veröffentlichten Schaubild geht nicht hervor, wie er sich die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge im Konzentrationsbereich von 10—20% Cu vorstellt. Die Gleichgewichtskurven sind von ihm so breit gezeichnet, daß sie alle in dem Punkte Q zusammenzutreffen scheinen; die thermischen Effekte bei 590° führt er auf eine polymorphe Umwandlung der Verbindung $CuZn_6$ zurück. In Wirklichkeit ist keine dieser beiden Deutungen aufrechtzuerhalten, da sie der theoretischen Grundlage entbehren. Auch die Auslegung der thermischen Daten hinsichtlich der Verbindung $CuZn_2$ erscheint gewaltsam und unberechtigt. Die Reaktion bei 460° im Konzentrationsgebiet von 64—40% Cu hält Broniewski für eine Umwandlung der Verbindung CuZn.

Auf Grund einer eingehenden Untersuchung über die Messinglegierungen mit 71—50% Cu haben C. H. Mathewson und P. Davidson[19]) und ihre Mitarbeiter Änderungen quantitativer Art in jenem Teil des Zustandsschaubildes angebracht (vgl. Abb. 12). Mathewson-Davidson untersuchten die Entmischungs- und Lösungsvorgänge, die in den Legierungen des genannten Konzentrationsbereiches stattfinden, sowohl mikrographisch, als auch hinsichtlich ihrer Einwirkung auf die mechanischen Eigenschaften. Sie gelangten dabei zu einer Abänderung der von Shepherd angegebenen $\alpha(\alpha+\beta)$- und $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurven.

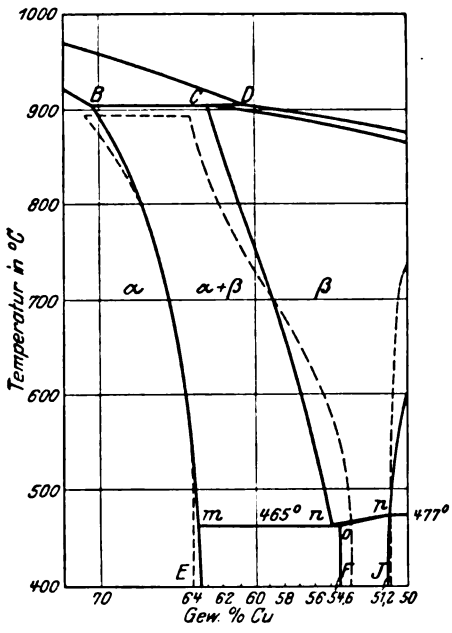


Abb. 12. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 70—50% Cu nach Mathewson-Davidson. ---------- Kurven von Shepherd.

Drähte von etwa 1,5 mm Durchmesser mit 70, 67, 65 und 64% Cu wurden bei Temperaturen zwischen 920° und 600° in Abständen von 10° geglüht, möglichst schnell in Wasser von 15° abgeschreckt und dann mikroskopisch untersucht. Die Drähte wurden vor und nach der Wärmebehandlung analysiert. Für Temperaturen bis abwärts zu etwa 700° erwies sich eine Glühdauer von 10—20 Minuten als ausreichend, um die β-Kristalle in den Legierungen, die ursprünglich alle aus der α-Kristallart bestanden, zur Ausscheidung zu bringen (vgl. Abb. 12).

Durch Abschreckversuche wurde der Punkt B bei 70,5% Cu, die peritektische Temperatur bei 905° gefunden. In einer zweiten Versuchsreihe wurden von den Mitarbeitern Crampton und Pilling die $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve von 800° abwärts und einige Punkte der $\beta(\beta+\gamma)$-Grenzkurve bestimmt. Die Glühdauer betrug hier für Temperaturen zwischen 600° und 500° 5 bis 15 Tage. Oberhalb 800° wurde für die $\beta(\alpha+\beta)$-Kurve der Punkt bei 880° durch sorgfältige Bestimmung der Flächenanteile von α und β in einer Legierung mit 65,3% Cu gefunden. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung und der Punkt D (60,5% Cu) wurden der Arbeit von Parravano entnommen. Die Festlegung des Punktes C bei 62,8% Cu geschah durch Extrapolation des von Crampton gefundenen Teiles der $\beta(\alpha+\beta)$-Kurve über 800° hinaus. Die Gleichgewichtskurven für Temperaturen unterhalb 500° wurden nach sorgfältigen thermischen Bestimmungen (Hatch) und mikroskopischer Untersuchung nach 74tägigem Glühen bei 445° gezeichnet*) (vgl. Abb. 12). Die Sättigungs-

*) Auf die Deutung der Umwandlung im β-Mischkristall wird im Abschnitt A, II, zurückgekommen werden.

Digitized by Google

konzentrationen der α- und β-Kristallarten bei 400° (Punkte E, F und J) liegen bei 63,5; 54,5 und 51,2% Cu*).

Die Verfasser untersuchten außerdem an Legierungen mit 70, 67 und 65% Cu den Einfluß der Zeit auf die Ausscheidung der β-Kristallart und auf die Lösung der β-Kristalle beim Wiedererhitzen der Legierungen, sowie den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit von hohen Temperaturen auf das Feingefüge.

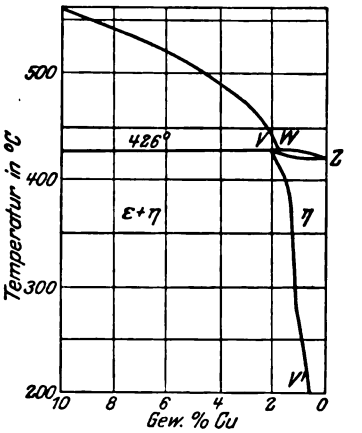


Abb. 13. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 10—0% Cu nach Haughton und Bingham.

Im Jahre 1921 lieferten J. L. Haughton und K. E. Bingham[20]) einen wertvollen Beitrag. Sie bestimmten die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung für Legierungen von 0—10% Cu und den Verlauf der Sättigungskurve des η-Mischkristalls. Das in Abb. 13 dargestellte Schaubild ist auf Grund von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, Widerstands-Temperaturkurven und der mikroskopischen Prüfung von geglühten und abgeschreckten Probestücken gezeichnet. Die liquidus-Kurve stimmt gut mit der von Tafel überein; die Temperatur der peritektischen Reaktion ε + Schmelze $\rightleftarrows \eta$ wurde bei 426° gefunden. Der genaue Verlauf der solidus-Kurve zwischen 0 und 2% Cu ist durch Abschrecken von Proben mit 0,26; 0,95; 1,30 und 1,8% Cu bei Temperaturen, die sich um 1° unterschieden, gewährleistet und durch eine Widerstands-Temperaturkurve einer Legierung mit 1% Cu bestätigt. Die Sättigungskonzentration des η-Mischkristalls bei 426° (peritektischer Punkt V) liegt bei 2,1% Cu, die Änderung der Löslichkeit mit sinken der Temperatur geht aus dem Schaubild hervor.

Einen weiteren wichtigen Beitrag brachte eine Arbeit von H. Imai[21]), die im Jahre 1922 erschien. Zum Unterschied von allen früheren Forschern benutzte Imai die in Japan häufig bei Konstitutionsuntersuchungen angewandte Methode der Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur. Das in Abb. 14 dargestellte Zustandsschaubild ist somit eine wertvolle Bestätigung der mit Hilfe der thermischen Analyse gefundenen Schaubilder.

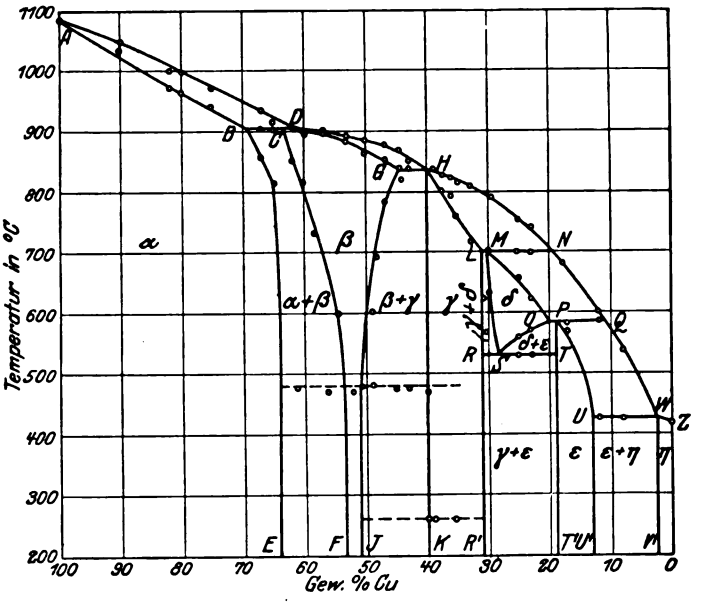


Abb. 14. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Imai.

Hinsichtlich der Ausdehnung der peritektischen Horizontalen und des Verlaufes der meisten Grenzkurven ist das Schaubild jedoch nicht quantitativ auszuwerten, da die Punkte von nur

*) Von Mathewson-Davidson wird bemerkt, daß die Bestimmung des unteren Teiles der α-Grenze und des Punktes E keine endgültige sein könne.

Digitized by Google

25 Schmelzen bestimmt und mikroskopische Untersuchungen nicht angestellt wurden. Die Sättigungsgrenzen bei Zimmertemperatur sind dem Schaubild von Shepherd entnommen. Die $\alpha(\alpha+\beta)$-, $\beta(\alpha+\beta)$- und $\beta(\beta+\gamma)$-Grenzkurven wurden durch einige Punkte annähernd festgelegt. Zu ihrer Bewertung dürfte die Angabe notwendig sein, daß trotz des geringen Wärmeflusses von 4—5° pro Minute die Knicke auf den Widerstands-Temperaturkurven, die dem Lösungs- bzw. Ausscheidungsvorgang entsprechen, zwischen Erhitzung und Abkühlung 25—40° auseinander lagen. Die Mittelwerte dieser Temperaturen sind in die Abb. 14 und 16 eingetragen.

Außer der Umwandlung in der β-Kristallart, die Imai thermisch und mit Hilfe der Widerstandsmessungen bestätigen konnte, stellte er eine Umwandlung der γ-Kristallart bei 260° fest, die seiner Meinung nach von ähnlicher Natur ist wie diejenige des β-Mischkristalls. (Näheres s. unter A, II, b). Die von Imai gezeichnete Umwandlungshorizontale bei 480° erstreckt sich möglicherweise in das γ-Feld hinein.

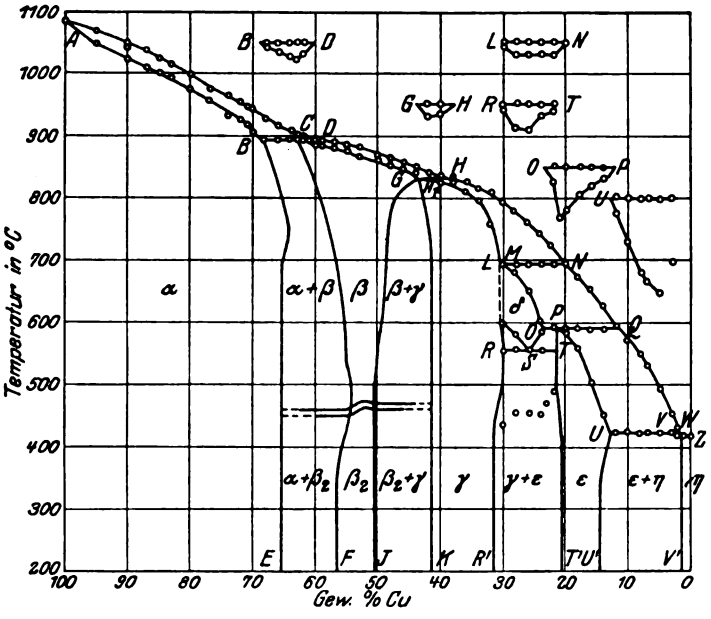


Abb. 15. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach Jitsuka.

Eine im gleichen Jahre von T. Matsuda[22]) erschienene Arbeit über die Umwandlung im β-Mischkristall und über die Konstitution der Legierungen mit 70—30% Cu mag hier noch erwähnt werden. Da die von ihm auf Grund der mikroskopischen Prüfung gezeichneten Grenzkurven der α-, β- und γ-Zustandsfelder nicht wesentliche Abweichungen bringen, kann auf die Wiedergabe seines Schaubildes verzichtet werden. (Näheres s. unter A, II.)

In einer weiteren japanischen Arbeit jüngsten Datums veröffentlichte D. Jitsuka[23]) (1925) die Ergebnisse seiner umfangreichen thermischen und mikroskopischen Untersuchungen. Wie aus seinem Zustandsschaubild (Abb. 15) ersichtlich ist, unterscheidet es sich nicht grundsätzlich von denjenigen der früheren Autoren, weicht aber in manchen Einzelheiten recht erheblich davon ab.

Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung und die horizontalen Gleichgewichtskurven wurden durch eine große Anzahl von Abkühlungskurven ermittelt und dabei die Dauer der Kristallisation zur Deutung herangezogen. Da die Analyse der Legierungen gegenüber der Einwage im Mittel nur einen Zinkverlust von 0,2—0,5% ergab, wurden die aus Ein- und Rückwage berechneten Gehalte zugrunde gelegt und die Analysenergebnisse nicht berücksichtigt.

Die Grenzkurven der verschiedenen Zustandsfelder wurden durch die Beobachtung des Feingefüges einer sehr großen Anzahl von abgeschreckten Probestücken festgelegt. Die Kurven des Endes der Erstarrung und die Ausdehnung der Horizontalen wurden auf die gleiche Weise ermittelt und dadurch die Ergebnisse der thermischen Analyse berichtigt. Über die Art und Dauer der Wärmebehandlung werden jedoch keinerlei Aussagen gemacht.

Digitized by Google

Es liegt auf der Hand, daß durch diese Tatsache und den Umstand, daß die Analysenergebnisse nicht in Rechnung gestellt wurden, der Wert der Arbeit beeinträchtigt wird. Man darf daher der Vermutung Ausdruck geben, daß die von den Ergebnissen der früheren Autoren stark abweichenden Befunde durch ungenügendes Glühen oder zu wenig schroffes Abschrecken verursacht sind, und daß trotz der großen Zahl der untersuchten Legierungen, die sich zum Teil nur um 1% Cu voneinander unterscheiden, die gefundenen Grenzkonzentrationen der einzelnen Zustandsfelder von den tatsächlichen Verhältnissen abweichen.

Als Bestätigung der oben ausgesprochenen Vermutung von einer ungenügenden Wärmebehandlung darf vielleicht die Tatsache angesehen werden, daß Jitsuka die Sättigungsgrenze des α-Mischkristallgebietes bei 65,5% Cu fand. Bei allen anderen Autoren liegt sie jedoch bei geringeren Kupfergehalten. Auf andere Einzelheiten wird in der Zusammenfassung zurückgekommen werden.

In neuester Zeit ist die quantitative Seite der Konstitutionsforschung der Kupfer-Zinklegierungen durch eine Reihe weiterer, sehr sorgfältiger Arbeiten wesentlich gefördert worden, die, da sie sich überdies zum Teil gegenseitig bestätigen, den Anspruch machen können, die endgültige Lösung einiger bisher noch offener Fragen gebracht zu haben.

So beschäftigt sich eine Arbeit von R. Genders und G. L. Bailey[24]) (1925) mit der Nachprüfung der von Shepherd und Mathewson-Davidson gegebenen Sättigungsgrenze des α-Mischkristalls. Weil die Arbeit eigene, neue Wege geht, und außerdem ihr Ergebnis hohe technische Bedeutung hat, erscheint es angebracht, näher auf sie einzugehen.

Aus Elektrolytkupfer (99,977% Cu) und reinem Zink (99,952%) wurden 8 Stäbe der verlangten Zusammensetzung, um 1% Cu abnehmend, von etwa 229 × 51 × 25 mm Abmessung, durch Gießen in eine eiserne Form hergestellt und darauf etwa 305 × 58 × 15 mm kalt heruntergearbeitet. Der Kupfergehalt wurde an beiden Enden mehrmals bestimmt. Um die durch Verdampfung von Zink möglicherweise eintretende Konzentrationsverschiebung an der Oberfläche des Probestückes auszuschalten, wurde die mikroskopische Prüfung nach der Wärmebehandlung auf einer Ebene durchgeführt, die wenigstens 2,5 mm unterhalb der Oberfläche lag. Die zylindrischen Probestücke waren 6,4 mm lang und hatten einen Durchmesser von 12,7 mm.

Entgegen der allgemeinen Praxis, den Gleichgewichtszustand für Temperaturen um 400° bis 500° wegen der mangelnden Diffussion bei diesen Temperaturen durch oft mehrere Monate dauernde Glühungen zu erzwingen, haben Genders-Bailey eine neue Methode benutzt, die zum ersten Male von V. O. Homerberg und R. S. Williams[25]) (1924) gelegentlich einer Untersuchung über die Wirkung von fein verteilten α-Kristallen auf die mechanischen Eigenschaften von 60 : 40 Messing angewandt worden war. Nach dieser Methode wurde der Gleichgewichtszustand aus dem unstabilsten Zustand schnell und sicher erreicht. Die Durchführung geschah wie folgt:

Legierungen mit weniger als 62% Cu, die noch β-Kristalle enthielten, wurden 45 Minuten auf 820° erhitzt und von dieser Temperatur möglichst schroff (in ein Eis-Seewassergemisch von ca. — 8°) abgeschreckt. Das Feingefüge bestand dann ausschließlich aus der β-Kristallart oder zeigte feine Säume von α an den Ecken der β-Kristallite. Nach nur einstündigem Anlassen bei 450° und darauffolgendem Abschrecken einer Legierung mit 61,1% Cu bestand das Gefüge ausschließlich aus der α-Kristallart. In den kupferärmeren Legierungen schied sich beim Anlassen auf 400—450° die α-Kristallart in sehr feiner Form aus. In einer Legierung mit 60,5% Cu blieben z. B. nach der gleichen Wärmebehandlung 6 Flächenprozente an β-Kristallart ungelöst; durch einwöchentliches Glühen bei 450° wurde keine Mengenänderung erzielt. Es konnte

Digitized by Google

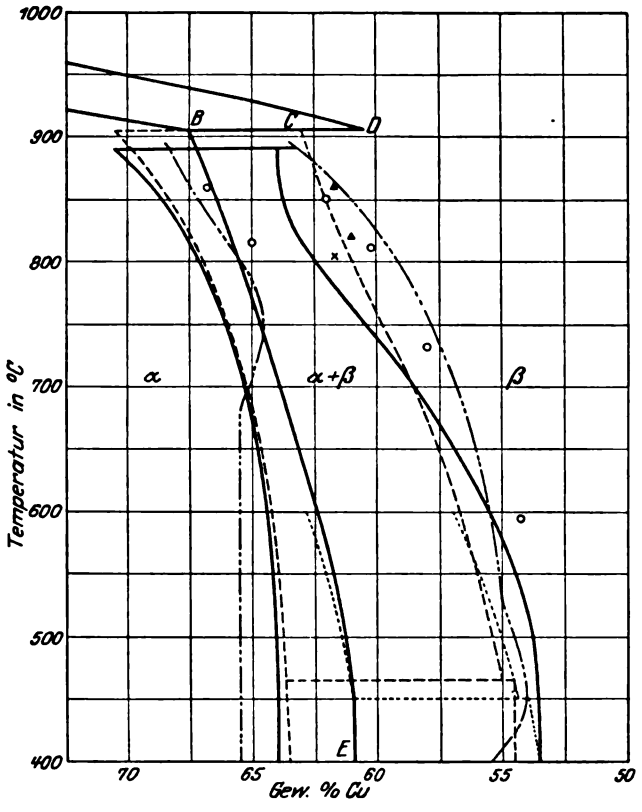


Abb. 16. Die von den verschiedenen Forschern ermittelten $\alpha(\alpha + \beta)$- und $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurven.

Zeichenerklärung: Kurve *B*—*E* Genders-Bailey, ——— Shepherd, – – – Mathewson-Davidson, —··—··— Jitsuka, ... Gayler, ⊙⊙ Imai, ▲ homogenes Gefüge, × heterogenes Gefüge nach Genders-Bailey.

Tabelle 1.

Cu-Gehalt %		Abschreck-temperatur ° C	Feingefüge
vor der Wärme-behandlung	nach der Wärme-behandlung		
61,1	61,1	473	α
61,1	61,1	492	Spuren von β
62,0	62,0	563	α
62,0	62,1	580	Spuren von β
63,2	63,1	625	α
63,2	63,1	645	Spuren von β
64,0	64,0	703	α
64,0	64,0	724	Spuren von β
65,2	65,2	772	α
65,2	65,2	792	Spuren von β
67,7	67,7	900	α
67,7	67,7	912	Spuren von β (aus der Schmelze gebildet)

weiterhin gezeigt werden, daß ein Anwachsen der Löslichkeit unterhalb 450° nur außerordentlich klein sein kann, da durch Anlassen der Legierung mit 60,5% Cu bei 400° (45 Stunden lang) die Struktur mit derjenigen des bei 450° behandelten Stückes identisch war, und nach einer Glühdauer von vier Tagen keine Änderung festgestellt wurde. Um zu bestimmen, ob die Löslichkeit unterhalb 450° abnimmt, wurde ein Stück der Legierung mit 61,1% Cu nach dem Anlassen bei 450°, nach welchem es ausschließlich aus dem α-Mischkristall bestand, von 450° auf 300° äußerst langsam (2° pro Stunde) abgekühlt. Das Feingefüge bestand auch hier nur aus α-Kristallen.

Zwischen 450° und 905° wurde die Grenzkurve des α-Feldes durch folgende Wärmebehandlung bestimmt. Die Proben wurden langsam auf 50° unterhalb der Abschreckungstemperatur erhitzt, 2 Stunden geglüht, dann bis zur Abschrecktemperatur langsam weitererhitzt und nach $^1/_2$stündiger Glühung in einem Eis-Seewassergemisch abgeschreckt. Das Abschrekken geschah in Zwischenräumen von 20°. Tabelle 1 zeigt die Versuchsergebnisse, nach denen die in Abb. 16 wiedergegebene Kurve gezeichnet wurde.

Die Sättigungskonzentration der α-Mischkristalle bei 400° bis herunter zu Zimmertemperatur ist hiernach bei 61% Cu anzunehmen. Damit war der experimentelle Beweis dafür erbracht, was bereits vorher von anderer Seite vermutet oder, ohne Bestimmung der ganzen Kurve, gefunden worden war.

So hatten z. B. J. E. Stead und H. G. A. Stedman[26]) (1914) bereits festgestellt, daß in einem Muntzmetall mit 60,43% Cu, 39,21% Zn, 0,33% Pb

Digitized by Google

nach 3 Monate langem Glühen bei 430° der größte Teil der β-Kristallart verschwunden war, so daß anzunehmen war, daß die Sättigungsgrenze bei geringerem Kupfergehalt liegen müsse als bis dahin angenommen war. O. W. Ellis[27]) (1924) fand, daß eine Legierung mit 61,1% Cu nach „langem" Glühen bei 400° nur aus α-Kristallen bestand. In einem Beitrag zur Arbeit von Genders-Bailey finden sich neuere Angaben von O. W. Ellis und M. A. Haughton[28]), die eine Bestätigung hierfür sind (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2.

Cu-Gehalt %	Feingefüge nach dreiwöchentlichem Glühen und darauffolgendem Abschrecken		
	bei 450°	bei 500°	bei 550°
61,8	α	α	$\alpha + \beta$
60,8 *)	α	α	$\alpha + \beta$
59,9	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
59,1	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
57,7	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha$
55,8	$\beta + \alpha$ (Spur)	β	β

Die Ergebnisse dieser Beobachtungen und derjenigen von Mathewson-Davidson führten Ellis-Haughton zur Konstruktion des in Abb. 17 wiedergegebenen Schaubildes. Die $\alpha(\alpha + \beta)$-Grenzkurve weicht nur insoweit von der von Genders-Bailey gezeichneten ab, als sie oberhalb 550° eine gerade Linie ist.

Die Ergebnisse der Genders-Baileyschen Versuche haben einen hohen Sicherheitsgrad, da die Forscher

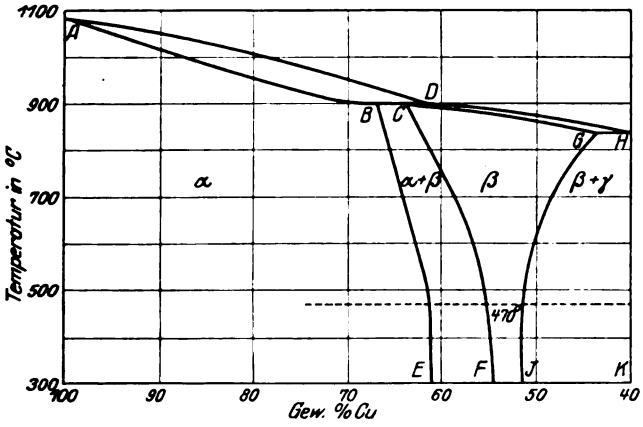


Abb. 17. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 100–40% Cu nach Ellis-Haughton.

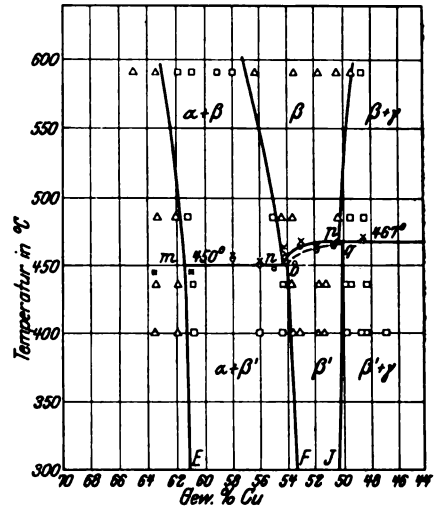


Abb. 18. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 65–45% Cu nach Marie L. V. Gayler.
Zeichenerklärung:
× Erhitzungskurve, ⊙ Abkühlungskurve,
△ homogenes Gefüge, ⊡ heterogenes Gefüge.

unter möglichster Ausschaltung aller Fehlerquellen gearbeitet haben. Überdies sind sie zum Teil durch die Untersuchungen von Ellis-Haughton und durch eine weitere Arbeit von Marie L. V. Gayler[29]) (1925) weitgehend bestätigt worden.

Die Arbeit von Gayler beschränkt sich auf die genaue Festlegung des Teiles zwischen 65 und 45% Cu (s. Abb. 18). Die in geschlossenen Glasröhren befindlichen Proben wurden 4 Wochen bei 544° und anschließend 12 Stunden bei 590° geglüht und dann abgeschreckt. Andere Proben wurden nach dieser Wärmebehandlung langsam (mehrere Tage lang) auf 484°, 435° bzw. 400° abgekühlt und bei diesen Temperaturen in Wasser abgeschreckt. Die Ergebnisse sind in Abb. 18 niedergelegt. Aus der von Gayler[30]) gegebenen Gegenüberstellung (s. Tabelle 3) und der

*) Diese Legierung enthielt etwas Blei.

Digitized by Google

Abb. 16 erhellt, daß die Übereinstimmung mit Genders-Baileys Sättigungsgrenze eine sehr gute ist; eine Tatsache, die um so höher gewertet werden muß, als Genders-Bailey und Gayler auf verschiedenem Wege zu demselben Ergebnis gelangt sind.

Tabelle 3.

Sättigungsgrenze des α-Mischkristall-Gebietes		
bei °C	nach Genders-Bailey	nach Gayler
600	62,5% Cu	62,9% Cu
500	61,3% Cu	61,8% Cu
470	61,1% Cu	61,4% Cu
450—400	61,0% Cu	61,1% Cu

Hinsichtlich der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve bis 600° stehen die Untersuchungen von Gayler in guter Übereinstimmung mit denen von Mathewson-Davidson (vgl. Abb. 16). Auf die Bedeutung der Arbeit für die Umwandlung im β-Mischkristall wird noch zurückzukommen sein (A, II, a).

Außer den aufgeführten Arbeiten finden sich noch zahlreiche Einzelangaben hier und da in Abhandlungen verstreut, die in der Zusammenfassung Berücksichtigung finden sollen.

Der geschichtliche Überblick über die Entwicklung des Zustandsschaubildes dürfte gezeigt haben, daß grundlegende Meinungsverschiedenheiten hinsichtlich der Existenzgebiete der Kristallarten nicht bestehen. Die Abweichungen quantitativer Art sind jedoch zum Teil erheblich.

b) Kritische Zusammenfassung der einzelnen Ergebnisse.

Um zu entscheiden, welche von den verschiedenen Ergebnissen der einzelnen Forscher den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommen dürften, sollen im folgenden die ermittelten Gleichgewichtskurven einzeln unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt besprochen werden. Dabei ist ausschlaggebend, daß für die technisch wichtigen Legierungen mit 100—50 und 10 bis 0% Cu größte Sicherheit zu erstreben ist, während für die Legierungen mit 50—10% Cu eine Genauigkeit von etwa 0,5% Cu und $\pm$ 10° als ausreichend gelten soll (vgl. das Kombinationsschaubild Abb. 23).

1. Die Peritektikale BCD (α + Schmelze $\rightleftarrows \beta$).

Da der Verlauf der Kurven AD und AB des Beginns und des Endes der Erstarrung der α-Mischkristalle im wesentlichen von der Lage und Ausdehnung der Peritektikalen BCD abhängt, so soll diese letztere Gleichgewichtslinie zunächst behandelt werden.

In der Tabelle 4 sind die Daten der verschiedenen Verfasser über die Temperatur und den Erstreckungsbereich der Peritektikalen BCD einander gegenübergestellt. Die in Klammern eingeschlossenen Werte sind von den betreffenden Forschern nicht selbst ermittelt, sondern übernommen worden.

Tabelle 4.

Verfasser	Temperatur der Reaktion α + Schm. $\rightleftarrows \beta$ °C	Konzentration der Punkte		
		B % Cu	C % Cu	D % Cu
Roberts-Austen	ca. 893	ca. 73,2	—	ca. 62,0
Shepherd	890	70,5	64,0	63,0
Tafel	906	69,5	62,0	61,5
Parravano	905	70,2	—	60,5
Mathewson u. Davidson .	905	70,5	62,8	(60,5)
Imai	905	69,0	ca. 63,5	62,0
Jitsuka	893	68,5	63,0	60,0
Genders u. Bailey	906	67,5	(62,8)	(60,5)

Digitized by Google

Wie aus der Zusammenstellung (Tabelle 4) hervorgeht, wird man bei der Annahme von 905° als peritektische Temperatur der Wahrscheinlichkeit am nächsten kommen. Diese Temperatur stützt sich nicht nur auf die rein thermischen Bestimmungen von Tafel und Parravano und die Messungen des elektrischen Widerstandes von Imai, sondern auch auf die mikroskopischen Untersuchungen von Mathewson-Davidson und Genders-Bailey (vgl. die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse für die Legierung mit 67,7% Cu).

Bei der Entscheidung über die Konzentration des Punktes *B* (vgl. Tabelle 4) ist dem mit 67,5% Cu ermittelten Wert von Genders-Bailey der Vorzug zu geben. Diese Entscheidung wird gestützt durch den in Tabelle 1 angeführten Versuch, nach dem eine bei 900° abgeschreckte Probe mit 67,7% Cu nur aus α-Mischkristallen bestand und weiterhin durch die Richtung der von Genders-Bailey ermittelten Grenzkurve des α-Mischkristallgebietes (Abb. 16). Genders-Bailey konnten weiterhin durch zwei Abschreckversuche zeigen, daß der solidus-Punkt einer Legierung mit 70,0% Cu bei 913° liegt.

Hiernach liegt der Punkt *B*, gegenüber den früheren Werten, bedeutend von der Kupferseite entfernt. Diese Tatsache wird ihre Erklärung darin finden müssen, daß in allen den Fällen, in denen auf Abkühlungskurven von Schmelzen mit mehr als 67,5% Cu Haltepunkte gefunden wurden, die Abkühlungsgeschwindigkeit zu groß war, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Die Entscheidung über den peritektischen Punkt *C* und den Punkt *D* gestaltet sich schwieriger. Nach Tafel und Parravano liegen die beiden Punkte sehr nahe beieinander. Eine Schmelze mit 60,5% Cu erstarrt nach Parravano praktisch konstant bei der Temperatur 905°; eine Schmelze mit 62,9% Cu zeigt das Maximum der gemessenen Haltezeiten. Zwischen 62,9 und 60,5% Cu wurden von Parravano keine Punkte ermittelt. In anderer Auslegung seiner Ergebnisse (vgl. Abb. 10) könnte der peritektische Punkt auch bei 62,9% Cu oder zwischen 62,9 und 60,5% Cu zu suchen sein, denn Parravanos Entscheidung für $C = D = 60{,}5\%$ Cu stützt sich allein auf die Beobachtung, daß eine Schmelze dieser Zusammensetzung ohne Intervall erstarrte, was durch die Kleinheit eines Intervalles vorgetäuscht sein kann. Außerdem wurde die $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve *DX* (vgl. Abb. 10) von Parravano nicht bestimmt. Unter weiterer Berücksichtigung der auf verschiedene Weise von Mathewson-Davidson (Abb. 12), Imai (Abb. 14) und Jitsuka (Abb. 15) festgestellten Werte (vgl. Tabelle 4) wird die Wahl von 63,0% Cu für den Punkt *C* gerechtfertigt erscheinen.

Der Punkt *D* wird mit Parravano bei 60,5% Cu angenommen.

2. Die Kurven *AD* und *AB* des Beginns und des Endes der Erstarrung der α-Mischkristalle.

Die von den verschiedenen Verfassern*) gefundenen thermischen Daten für die Legierungen mit 100 bis 60% Cu sind in der Tabelle 5 zusammengestellt (vgl. auch die einzelnen Schaubilder).

Nach der Entscheidung für eine peritektische Temperatur von 905° werden die von Tafel und Parravano gefundenen Kurven die größte Berücksichtigung bei der Festlegung der Kurven *AD* und *AB* finden müssen. In der Tat stimmen ihre Kurven sehr gut miteinander überein. Die Abweichung beträgt in nur wenigen Einzelpunkten im Höchstfalle etwa 10°. Durch Kombination der von Parravano und Tafel gefundenen Werte und unter Berücksichtigung der von Genders-Bailey festgelegten Punkte (s. o.) dürfte man den tatsächlichen Verhältnissen sehr nahekommen. Immerhin haftet der thermischen Bestimmung von Kurven des Endes der

*) Von Shepherd werden keine Einzelwerte angegeben.

Digitized by Google

Erstarrung von Mischkristallreihen eine gewisse Unsicherheit an; die angenommene Kurve besitzt auch nur bedingte Sicherheit. Sie wird jedoch weitgehendst durch die Ergebnisse von Imai und Jitsuka gestützt.

Tabelle 5. Beginn und Ende der Erstarrung der Schmelzen mit 100—60% Cu.
RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka, GB = Genders u. Bailey.

Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C
RA	100,0	1082		T	80,3	997	963	I	66,80	930	902
S	100,0	1080		RA	80,1	1008		RA	66,4	918	893
T	100,0	1084		Ja	80,0	998	978	RA	66,2	913	882
P	100,0	1084		P	79,85	1000	965	Ja	66,0	916	893
I	100,0	1084		I	79,81	998	965	T	65,5	922	907
Ja	100,0	1084		P	77,80	992	962	I	64,93	912	905
RA	96,2	1075		Ja	77,0	984	958	P	64,50	925	905
Ja	95,0	1068	1048	RA	76,3	980		P	64,15	920	908
RA	94,7	1076		RA	75,4	980		Ja	64,0	905	892
P	94,15	1055	1040	I	75,21	970	940	P	63,82	912	908
S	92,1	1044	1031	P	75,20	981	940	RA	63,0	908	
I	90,20	1050	1035	Ja	74,0	964	930	Ja	63,0	902	894
P	90,17	1040	1015	Ja	72,0	956	928	P	62,92	917	907
T	90,0	1040	1026	RA	71,7	958	900	RA	62,6	892	
Ja	90,0	1040	1022	RA	70,9	952	896	S	62,3	910	895
P	87,17	1030	1002	S	70,3	945	914	Ja	62,0	899	896
Ja	87,0	1036	1009	T	70,2	948	909	I	61,98	905	905
P	86,64	1025	1000	P	70,18	958	905	Ja	61,0	898	892
RA	86,1	1032		Ja	70,0	947	904	P	60,48	905	905
Ja	85,0	1022	1000	GB	70,0		913	T	60,2	901	895
Ja	83,0	1011	990	RA	68,6	935	883	Ja	60,0	890	883
I	82,10	1000	970	Ja	68,0	928	893	I	59,93	900	895
P	80,91	1010	980	P	67,31	935	905	S	59,7	900	892
S	80,4	1000	979	T	67,2	930	906				

Aus allen diesen Kurven geht eindeutig hervor, daß die von Shepherd (s. Abb. 4) hypothetisch angegebene Kurve AB, die sich stark konvex zur Konzentrationsachse krümmt, nicht der Tatsache entspricht. Während sie nach Tafel und Imai einen fast geradlinigen Verlauf zeigt, weist sie in den Schaubildern von Parravano und Jitsuka eine schwach konkave Krümmung zur Konzentrationsachse auf.

3. Die $\alpha(\alpha + \beta)$-Grenzkurve BE.

In der Abb. 16 sind die von den verschiedenen Forschern gefundenen Löslichkeitskurven des α-Mischkristalls ineinander gezeichnet. Aus allen Kurven, mit Ausnahme derjenigen von Jitsuka, geht hervor, daß das Lösungsvermögen des Kupfers für Zink mit fallender Temperatur zunimmt. Quantitativ bestehen jedoch große Abweichungen.

Die Löslichkeitskurve von Shepherd (Abb. 16) ist die erste gewesen, die als Ganzes bestimmt worden war. Die späteren Forscher haben sich, soweit sie überhaupt die mikroskopische Prüfung des Feingefüges von geglühten und abgeschreckten Proben in ihre Untersuchungen hineinbezogen haben, damit begnügt, die Shepherdsche Kurve zu übernehmen oder lediglich

Digitized by Google

die Konzentration des Punktes E zu bestimmen*). Durch die drei Arbeiten von Genders-Bailey, Ellis-Haughton und Gayler sind wir jedoch in die Lage versetzt, den Kurvenverlauf mit größter Sicherheit anzunehmen (vgl. die Abb. 16, 17 und 18 und die Tabellen 2 und 3). Im Hinblick auf das auf S. 15 Gesagte fällt die Entscheidung auf die Kurve von Genders-Bailey.

Weder die Kurven von Shepherd, Mathewson-Davidson und die davon stark abweichende Kurve von Jitsuka noch die von anderer Seite bestimmte Konzentration des Punktes E entsprechen somit dem Gleichgewichtszustand. Bei Mathewson-Davidson könnte die Abweichung von Genders-Baileys Kurve dadurch erklärt werden, daß die Probekörper Drähte waren, die nicht nur eine schwierigere mikroskopische Prüfung bedingen, sondern auch durch die Wärmebehandlung verhältnismäßig stärkere Konzentrationsunterschiede erleiden können als größere Stücke. Ein kleiner Irrtum in der Zusammensetzung kommt aber in seiner Wirkung auf den Verlauf der Kurve einem großen Fehler in der Temperatur gleich **).

Der Dampfdruck des Zinks bei Temperaturen oberhalb 400° ist schon so groß, daß eine beträchtliche Menge des Zinks verdampft und demzufolge Konzentrationsunterschiede nahe der Oberfläche der Probestücke auftreten. Bei der genauen Festlegung der Gleichgewichtskurven im Kupfer-Zink-System ist es also unbedingt erforderlich, daß die untersuchten Proben vor und nach der Wärmebehandlung analysiert und auf die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung in allen Teilen geprüft werden.

Aus der Gegenüberstellung aller verfügbaren Ergebnisse der Bestimmungen des Punktes E (Tabelle 6) erhellt schon aus der Häufigkeit des gefundenen Wertes, daß die Sättigungskonzentration des α-Mischkristalls bei 400° bis herunter zu gewöhnlicher Temperatur 61% Cu ist.

Tabelle 6.

Verfasser	Konzentration des Punktes E Gew.-% Cu	Verfasser	Konzentration des Punktes E Gew.-% Cu
Shepherd (1904)	64,0	Jitsuka (1925)	65,5
Parravano (1914)	63,0	Genders-Bailey (1925)	61,0
Mathewson-Davidson (1917) .	63,5	Gayler (1925)	61,1
Matsuda (1922)	64,2	Haughton-Griffiths (1925). .	ca. 61,0
Czochralski (1924)	62,5	Ellis-Haughton (1925)	60,8***)
Ellis (1924)	61,1		

4. Die $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve CF.

Diese Gleichgewichtskurve ist nur von Shepherd (Abb. 4), Mathewson-Davidson und ihren Mitarbeitern (Abb. 12) und Jitsuka (Abb. 15) in ihrem ganzen Verlauf bestimmt worden. Imai (Abb. 14) ermittelte ihren annähernden Verlauf durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen, und Gayler (Abb. 18) sowie P. Saldau und J. Schmidt[33])

*) J. Czochralski[31]) und Matsuda[22]) fanden für E: 62,5 bzw. 64,2% Cu. Der von J. L. Haughton und W. T. Griffiths[32]) durch Widerstandsmessungen von sorgfältig geglühten und sehr langsam erkalteten Stäben ermittelte Wert für $E = 61$% Cu ist eine weitere Bestätigung der Ergebnisse von Genders-Bailey, Ellis-Haughton und Gayler (vgl. Abb. 21).

**) Bezügl. der Kurve von Jitsuka vgl. das auf S. 13 Gesagte.

***) Vgl. Anmerkung S. 15.

Digitized by Google

[Abb. 19*)] bestimmten den unteren Teil von 400°—600°. Die von Matsuda[22]) gezeichnete Kurve deckt sich in ihrem Verlauf zwischen 500° bis 600° mit der von Jitsuka; zwischen 600° bis 750° fällt sie nahezu mit der Shepherdschen Kurve zusammen. Die Kurve von Carpenter (Abb. 9) hat nur hypothetischen Charakter. Die Konzentration des an Kupfer gesättigten β'-Mischkristalls für gewöhnliche Temperatur ist außerdem von Guillet[10]), Czochralski[31]) und Haugthon-Griffiths[32]) bestimmt worden. In der Abb. 16 sind die verschiedenen Kurven ineinander gezeichnet.

Betrachten wir zunächst den Kurvenverlauf von 905° bis 500°. Die genaue Festlegung einer solchen Entmischungs- bzw. Löslichkeitskurve stößt auf experimentelle Schwierigkeiten, die in der Erreichung einer möglichst großen Abschreckgeschwindigkeit liegen. Auf jeden Fall muß für Abschreckungen oberhalb der Gleichgewichtskurve die Abschreckgeschwindigkeit größer sein als die Entmischungsgeschwindigkeit, über deren Größe wir jedoch keine Aussagen machen können. Ist die Entmischungsgeschwindigkeit größer als die Geschwindigkeit der größtmöglichen Abschreckung, so wird die Bestimmung der Gleichgewichtskurve offenbar unmöglich sein; für jede andere Abschreckungsgeschwindigkeit wird man eine andere Grenzkurve erhalten, die für dieselbe Konzentration zu um so höheren Temperaturen verschoben wird, je langsamer der Durchgang durch das Temperaturintervall erfolgt. Für Abschreckungen unterhalb der Gleichgewichtskurve ist die Geschwindigkeit, wenn es sich darum handelt, lediglich die Heterogenität festzustellen, ohne Einfluß.

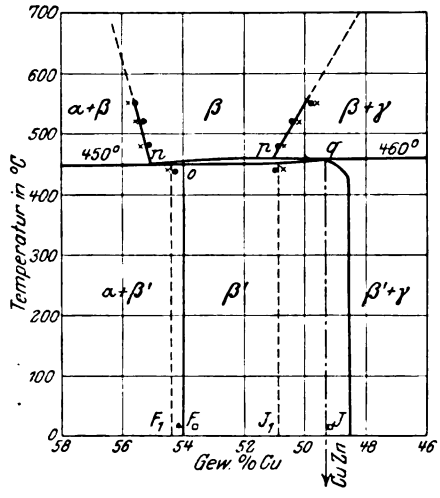


Abb. 19. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 58—46% Cu nach Saldau-Schmidt. Zeichenerklärung: ------- Sättigungsgrenzen nach langsamem Durchgang durch das Umwandlungsintervall. Gefüge der abgeschreckten Probestücke: • homogen, × heterogen. Gefüge der Probestücke nach 84tägigem Glühen bei 440°: ⊡ homogen, ▲ heterogen.

Der Grad der Abschreckung wird abhängen von der Zeit, die nötig ist, das Probestück mit dem Abschreckmittel in Berührung zu bringen, von der Temperatur des Abschreckmittels und von der Größe des Probestückes. Durch schnelles Arbeiten wird man die Zeit, in der das Stück aus dem Ofen herausgeholt wird, auf Bruchteile einer Sekunde beschränken können. Besseren Erfolg erzielt man mit dem von Rosenhain angegebenen Abschreckofen. Die Probestücke dürfen nicht zu groß sein, damit der Wärmeabfluß in kürzester Zeit und damit die Abschreckung in allen Teilen des Stückes möglichst gleichzeitig erfolgt; sie dürfen im Falle der Kupfer-Zinklegierungen aber auch nicht zu klein sein, wenn man nicht alle Maßregeln, die zu einer schroffen Abschreckung getroffen sind, illusorisch machen will. In der äußeren Zone des Probestückes entsteht nämlich infolge der Zinkverdampfung ein Konzentrationsgefälle, das bei kleinen Probestücken (Drähten) nur schwierig nachzuweisen ist.

Die Dauer der Glühung bei der Abschrecktemperatur wird nur dann von besonderem Einfluß sein, wenn, wie von O. W. Ellis und D. A. Schemnitz[35]) vermutet wird, sich die α-Kristalle in submikroskopischer oder „kolloider" Form aus den β-Kristallen ausscheiden können. In diesem Falle wird die Genauigkeit der Festlegung von der Glühdauer bei Temperaturen unterhalb der „wahren" Gleichgewichtskurve abhängen; für jede andere Glühdauer wird man eine andere Grenzkurve erhalten, die für die gleiche Konzentration zu um so tieferen

*) Die thermischen Daten wurden einer Arbeit von M. N. Slavinsky[34]) entnommen.

Digitized by Google

Temperaturen verschoben wird, je ungenügender die Ausglühung war, da das Zusammenballen der submikroskopischen Teilchen zu sichtbaren Kristallen eine bestimmte Mindestzeit erfordert. Diese letzteren Überlegungen über den Einfluß der Glühdauer werden jedoch offenbar nur für relativ tiefe Temperaturen Geltung haben, da bei Temperaturen, bei denen der Platzwechsel im Raumgitter merklich ist, das Zusammenballen der kleinen Teilchen zu erzwingen sein wird.

Bevor wir in die Diskussion über die vorliegenden Versuchsergebnisse eintreten, wird es angebracht sein, auf drei Arbeiten einzugehen, deren größere Bedeutung zwar in anderer Richtung liegt, die aber auch zur vorliegenden Frage einige wichtige Beiträge liefern und die Schwierigkeiten beleuchten, die sich der Bestimmung der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve und dementsprechend auch der $\beta(\beta + \gamma)$-Grenzkurve entgegenstellen.

Aus einer Arbeit von R. S. Williams und V. O. Homerberg[36]), welche die Veränderung des Feingefüges von 60 : 40 Messing durch eine doppelte Wärmebehandlung (Abschrecken aus dem β-Felde nach zweistündiger Glühung und Wiedererhitzen bei Temperaturen zwischen 150 und 750° behandelt, seien die folgenden Tatsachen entnommen.

a) Wurden Probestücke von 12,5 mm ⌀ und 25 mm Länge einer Legierung mit 60,21% Cu und 39,73% Zn nach zweistündigem Glühen bei 840° in kaltem Wasser abgeschreckt, so befand sich das Material völlig im β-Zustand.

b) Versuche, Probestücke derselben Abmessung einer anderen Legierung mit 61,05% Cu, 38,90% Zn und 0,05% Pb durch Abschrecken in kaltem Salzwasser nach zweistündiger Glühung bei 825° in homogene β-Mischkristalle überzuführen, schlugen fehl. Fast stets wurde ein Saum von nadeligen α-Kristallen an den Grenzen der β-Körner erhalten.

c) Entgegen einer Äußerung von Carpenter[37]), wonach Muntz-Metall vor dem schroffen Abschrecken 5 Stunden bei 850° geglüht werden müsse, um es in reine β-Kristalle überzuführen, konnte festgestellt werden, daß für die unter a) genannte Legierung eine Glühung von 15 Minuten bei 830° ausreicht, um ein von α-Kristallen freies Gefüge zu erhalten, wenn in kaltem Salzwasser abgeschreckt wurde.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist also ein weit wichtigerer Faktor als die Glühdauer.

V. O. Homerberg und D. N. Shaw[38]) haben dann in einer zweiten Arbeit die Beziehungen der mechanischen Eigenschaften und des Feingefüges zu der genannten doppelten Wärmebehandlung studiert. An dieser Stelle können nur die Tatsachen behandelt werden, die für die vorliegende Frage von Bedeutung sind.

d) Probestücke (etwa 20 mm ⌀) einer Legierung mit 61,05% Cu, 38,90 % Zn und 0,05% Pb wurden 2 Stunden bei 825° geglüht und in einem Eis-Salzwassergemisch von −8° abgeschreckt. Das Feingefüge aller Stücke bestand aus β-Kristallen, an deren Korngrenzen sich ein feiner Saum von nadeligen α-Kristallen befand.

e) Ein weiterer Beweis für die Abhängigkeit der Gefügeausbildung von der Abschreckgeschwindigkeit wurde durch den folgenden Versuch erbracht. Nach dem Abschrecken aus dem β-Felde in ein Eis-Salzwassergemisch wurden die Stücke bei Temperaturen zwischen 150° und 750° angelassen und dabei von Zeit zu Zeit die Brinellhärte ermittelt. Durch Anlassen auf 250° (1 bis 2 Stunden lang) wurde die größte Härtezunahme der vorher abgeschreckten Proben erhalten. Es stand zu erwarten, daß die Härtezunahme um so größer ist, je größer die Abschreckgeschwindigkeit war, je weniger α-Kristalle sich also durch das Abschrecken aus den β-Mischkristallen ausgeschieden hatten*). Die Verfasser untersuchten daher die Wirkung von verschiedenen

*) Eine eingehende Behandlung dieser Fragen ist von dem einen von uns in Angriff genommen.

Digitized by Google

Abschreckmitteln auf die Härte nach zweistündigem Anlassen bei 250°. Tabelle 7 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Sie zeigen, daß die Höchsthärte beim Abschrecken in ein Eis-Salzwassergemisch von —8° erzielt wurde. Das Feingefüge des Probestückes, das in Wasser von 25° abgeschreckt war, bestand aus β-Körnern, die von großen α-Nadeln eingesäumt waren und in deren Innern sich α-Nadeln befanden. Die Probestücke, die in kochendes Wasser und in Öl abgeschreckt waren, zeigten keine deutlichen β-Körner mehr.

Tabelle 7. Wirkung verschiedener Abschreckmittel auf die Brinellhärte nach zweistündigem Wiedererhitzen bei 250° (Ms. 61 : 39).

Abschreckmittel	Brinellhärte (3000 kg)
Eis-Salzwassergemisch von —8° . . .	241,0
Wasser von 25°	179,0
Kaltes Öl	85,7
Wasser von 100°	74,0

f) O. W. Ellis und D. A. Schemnitz[35]) ermittelten die Übergangstemperatur $\beta \rightleftarrows (\alpha + \beta)$ für eine Legierung mit 56,66% Cu zu etwa $< 670°$. Durch Abschrecken in Eiswasser von 720° erhielten sie reines β-Gefüge.

Über den mutmaßlichen Verlauf der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve läßt sich auf Grund der uns vorliegenden Versuchsergebnisse (Abb. 16) folgendes aussagen:

Nach dem, was auf S. 12 über die von Imai ermittelten Punkte (Abb. 16) ausgeführt wurde, wird die von ihm angegebene Kurve dem Gleichgewichtszustand nicht entsprechen. Die Kurve von Jitsuka verläuft oberhalb aller anderen Kurven; offenbar hat also Jitsuka seine Probestücke zu langsam abgeschreckt. Da er nichts über die Wärmebehandlung aussagt und überdies die Veränderung der Konzentration seiner Reguli unbeachtet läßt, so können seine Ergebnisse keine Berücksichtigung finden. Auch Shepherd macht keine Angaben darüber, wie er im einzelnen die Kurve ermittelt hat.

Nach der Art der Ausführung der Versuche scheinen sich die Ergebnisse von Mathewson-Davidson dem Gleichgewichtszustand noch am meisten zu nähern. Ob sie jedoch völlig ein-

Tabelle 8. Versuche von Mathewson und Davidson zur Festlegung der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve.

Gew.-% Cu	Abschreck-temperatur °C	Gefüge	Bemerkungen
65,3	—	$\alpha + \beta$ (bei 880°)	Durch Planimetrieren: 40% α und 60% β, danach 100% β bei 62,5% Cu
61,2	800	$\alpha + \beta$	Draht abgeschr. nach Glühung von 20 Minuten
61,2	810	β	„ „ „ „ „ 20 „
61,0	800	$\alpha + \beta$	„ „ „ „ „ 10 „
61,1	810	β	„ „ „ „ „ 10 „
58,6	690	$\alpha + \beta$	„ „ „ „ „ 10 „
58,5	700	β	„ „ „ „ „ 10 „
58,4	690	$\alpha + \beta$	„ „ „ „ „ 20 „
58,5	700	β	„ „ „ „ „ 20 „
56,8	592	$\alpha + \beta$	5 Tage (Thermostat)
56,1	592	β	12 „ „
56,0	501	$\alpha + \beta$	15 „ „
55,2	501	β	15 „ „
50,6	592	β	12 „ „
51,2	501	β	15 „ „
54,7	445	$\alpha + \beta$	74 „ „
54,2	445	β	74 „ „
51,6	445	β	74 „ „

Digitized by Google

wandfrei sind, läßt sich nur schwer entscheiden, zumal nach den Versuchen von Genders-Bailey (S. 13f.) die von Mathewson-Davidson gefundene $\alpha(\alpha + \beta)$-Kurve sicher nicht den Gleichgewichtsverhältnissen entspricht. Es wäre also nicht zu rechtfertigen, die von ihnen ermittelte $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve (Abb. 12 u. 16) bedingungslos anzunehmen. Tabelle 8 enthält die Daten, nach denen ihre $\beta(\alpha + \beta)$-Kurve gezeichnet wurde.

Der Punkt der Grenzkurve bei 880° (= 62,5% Cu) ist durch Bestimmung der Mengenverhältnisse der α- und β-Kristallart in einer bei 880° geglühten und abgeschreckten Legierung mit 65,3% Cu bestimmt worden (s. Tabelle 9), und zwar unter der Voraussetzung, daß die α-Grenze für 880° bei 69,5% Cu liegt. Genders-Bailey fanden dagegen für die α-Grenze bei 880° 67,0% Cu, wonach der gesuchte Punkt der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve bei 64,2% Cu liegen würde. Von Genders-Bailey wurden außerdem drei Proben bei 860° und 805° (mit etwa 61,7% Cu) und 820° (mit etwa 61,0% Cu) abgeschreckt. Der mikroskopische Befund (vgl. Abb. 16) kann nicht als eine bindende Bestätigung der Kurve von Mathewson-Davidson angesehen werden; er läßt vielmehr auch auf einen anderen Kurvenverlauf zwischen 800° und 900° schließen. Damit würde dann allerdings auch die angenommene Konzentration des Punktes C der Peritektikalen bei 905° (= 63,0% Cu) nicht der Tatsache entsprechen.

Zwischen 810° und 600° wurde der Kurvenverlauf von Mathewson-Davidson durch Gefügebeobachtung von geglühten und abgeschreckten Drähten*) bestimmt (s. Tabelle 8), unterhalb 600° wurden wahrscheinlich größere Probestücke verwendet. Von 600° bis etwa 470° stehen die Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den Befunden von Gayler**) (s. Abb. 16 u. 18) und von Saldau-Schmidt (s. Abb. 19). Dieser Teil (von 600° bis 470°) der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve läßt sich mit ziemlicher Sicherheit angeben, da die Abweichungen der drei Kurven voneinander (s. Tabelle 9) innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Tabelle 9.

Verfasser	Lage der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenze in Gew.-% Cu		
	bei 600°	bei 550°	bei 470°
Mathewson-Davidson (1917) . .	56,7	56,0	55,1
Gayler (1925)	57,0	56,0	54,6
Saldau-Schmidt (1925)	—	55,6	55,2

Es bleibt noch zu untersuchen, wie die Kurve von Mathewson-Davidson mit den Daten von Williams-Homerberg, Homerberg-Shaw und Ellis-Schemnitz übereinstimmt [vgl. die Versuche a bis f S. 21—22]. Die Abschrecktemperaturen für die Legierung mit 60,21% Cu (Vers. a u. c) liegen 70° und 60° oberhalb der Grenzkurve von Mathewson-Davidson; die mikroskopischen Befunde können also nicht als eine Bestätigung für diese Kurve angesehen werden, stehen aber auch nicht damit in Widerspruch. Dasselbe gilt für den Versuch f. Die Abschrecktemperatur der Versuche b und d mit der Legierung mit 61,05% Cu liegt 20° oberhalb der Grenzkurve von Mathewson-Davidson. Das Gefüge bestand jedoch trotz der niedrigen Temperatur des Abschreckmittels von — 8° aus β-Kristallen mit feinen Säumen aus α-Kristallen. Es steht also im Widerspruch mit der Kurve von Mathewson-Davidson; die Grenzkurve würde danach bei gleichen Temperaturen zu kupferärmeren Konzentrationen zu verschieben sein.

*) Siehe S. 19.

**) Die von Gayler angewandte Wärmebehandlung ist auf S. 15 beschrieben. Saldau-Schmidt arbeiteten nach einer ähnlichen Methode.

Digitized by Google

Aus diesem Vergleich dürfte hervorgehen, daß für den Kurventeil oberhalb 600° eine Nachprüfung der bisherigen Ergebnisse nicht zu umgehen ist.

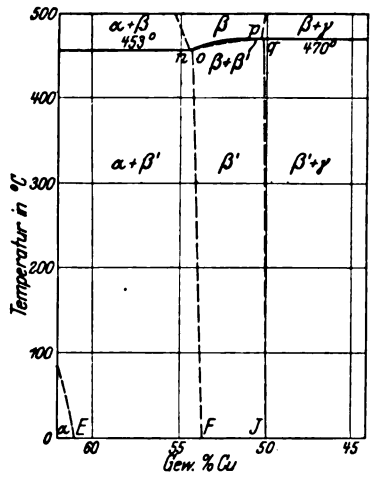


Abb. 20. Zustandsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 62—45% Cu nach Haughton-Griffiths.

Unterhalb 500° zeigt die $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve eine durch die Umwandlung im β-Mischkristall bedingte Richtungsänderung (s. Abb. 12, 18, 19, 20). Aus diesen Schaubildern geht hervor, daß die Temperatur der Umwandlung im β-Mischkristall innerhalb des $(\alpha+\beta)$-Feldes konstant bleibt, im β-Felde ansteigt und im $(\beta+\gamma)$-Bereich wieder bei konstanter Temperatur liegt*). Durch diese Verhältnisse ergibt sich im $(\alpha+\beta)$-Bereich bei einer Temperatur von 450° bis 460° die Dystektikale mno, deren dystektischer Punkt n sehr nahe bei o liegt. Während der Abkühlung findet also in den Legierungen dieses Gebietes bei der Temperatur von mno die Reaktion $\beta \rightarrow \alpha+\beta'$ statt. In der Tabelle 10 sind die von Mathewson-Davidson, Gayler, Haughton-Griffiths und Saldau-Schmidt angegebenen Konzentrationen der Punkte n und o und die zugehörigen Temperaturen zusammengestellt.

Danach lassen sich die Punkte n und o mit etwa 54,5 und 54,0% Cu annehmen. Die wahrscheinlichste Umwandlungstemperatur im $(\alpha+\beta)$-Gebiet können wir erst im Abschnitt A, II, a festlegen, in dem das gesamte Beobachtungsmaterial besprochen wird.

Tabelle 10.

Verfasser	Temperatur °C	Punkt n Gew.-% Cu	Punkt o Gew.-% Cu
Mathewson-Davidson (1917) . .	465	ca. 55,0	54,7
Gayler (1925)	450	54,3	54,0
Haughton-Griffiths (1925) . . .	453	—	54,5 ± 0,4
Saldau-Schmidt (1925)	450	ca. 55,1	54,0

Über den Verlauf der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve bei Temperaturen unterhalb 450° sind Einzelheiten der Tabelle 11 zu entnehmen. Aus dieser Zusammenstellung dürfte folgen, daß die Sättigungsgrenze bei Raumtemperatur zwischen 53,5 und 54,0% Cu zu suchen ist. Unter Berücksichtigung der neuesten Arbeiten nehmen wir aus folgenden Gründen den Wert 54,0% Cu an.

a) Nach Saldau-Schmidt enthielt ein Probestück mit 54,16% Cu nach 84tägigem Glühen bei 440° geringe Anteile an der α-Kristallart, während eine Legierung mit 53,72% Cu nach derselben Wärmebehandlung homogen war.

b) Aus den Ergebnissen der mikroskopischen Prüfung von Gayler (vgl. Abb. 18) und auch aus der Originalarbeit folgt nicht, daß unterhalb von 450° eine Löslichkeitsabnahme für Kupfer auftritt, so daß auch in diesem Falle die Prüfung von lange geglühten Proben zu demselben Ergebnis führte.

c) Dem von Haughton-Griffiths angegebenen Wert, der durch Widerstandsmessungen**)

*) Näheres darüber Abschnitt A, II, a. Hier finden nur die Arbeiten Berücksichtigung, die sich mit der Festlegung der Gleichgewichtsgrenzkurven befassen.

**) Haughton-Griffiths haben ihre Stäbe „sorgfältig" bei Temperaturen kurz unterhalb der Umwandlung geglüht und dann innerhalb von etwa 2 Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Digitized by Google

Tabelle 11.

Verfasser	Konzentration des an Cu gesättigten β'-Mischkristalls in Gew.-% Cu			
	bei 450°	bei 400°	bei 300°	bei 20°
Shepherd (1904)	53,5	53,5	53,5	(53,5)
Guillet (1906)	—	—	(54,75)	54,75
Mathewson-Davidson (1917)	54,7	54,7	(54,7)	(54,7)
Matsuda (1922)	54,4	54,25	54,1	(54,1)
Czochralski (1924)	—	—	(54,0)	54,0
Jitsuka (1925)	54,5	55,5	56,5	56,5
Gayler (1925)	54,0	53,7	53,4	(53,4)
Haughton-Griffiths (1925) .	54,5 ± 0,4	—	—	53,5
Saldau-Schmidt (1925) . . .	54,0	—	—	54,0

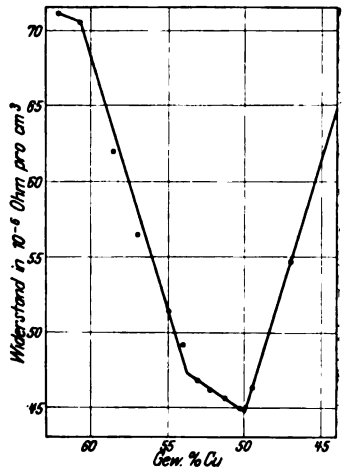


Abb. 21. Widerstands-Konzentrationsschaubild für Kupfer-Zinklegierungen mit 62–45% Cu nach Haughton-Griffiths (Widerstand bei Raumtemperatur).

ermittelt wurde, ist keine so große Bedeutung beizumessen. Aus ihrem Widerstands-Konzentrationsschaubild (Abb. 21) folgt, daß die Festlegung der Sättigungsgrenze durch Intrapolation erfolgt ist.

d) Ältere Versuche von Matsuda und Czochralski führten ebenfalls zu 54,0% Cu.

5. Die Kurven *DH* und *CG* des Beginns und des Endes der Erstarrung der β-Mischkristalle.

In der Tabelle 12 sind die von allen Forschern mit Ausnahme von Shepherd gefundenen Einzelwerte wiedergegeben. Es ergibt sich daraus eine bedeutend größere Abweichung der verschiedenen Kurven, als im Falle der Kurven *AD* und *AB*. Beispielsweise stimmen hier die Kurven von Tafel und Parravano gar nicht miteinander überein. Am besten führt eine zeichnerische Kombination zum Ziel, wobei ein Fehler von höchstens ± 10° entstehen kann (s. Abb. 23).

Tabelle 12. Beginn und Ende der Erstarrung der Schmelzen mit 60—39% Cu.
RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C
I	59,93	900	895	S	50,4	875	856	T	45,3	854	835
RA	59,7	886		T	50,3	875	859	P	45,20	867	847
S	59,7	900	892	RA	50,2	880		S	45,0	854	840
RA	59,6	889		P	50,00	883	860	I	44,63	865	835
P	59,23	900	895	Ja	50,0	868	862	Ja	44,0	850	840
RA	59,1	878		S	49,7	864		T	43,6	847	925
Ja	59,0	890	885	P	49,54	880	873	I	43,00	847	835
T	58,5	892	885	P	48,90	878	868	P	42,51	858	838
Ja	57,0	890	878	T	48,7	863	849	P	42,04	856	838
I	56,88	900	895	S	48,5	860	853	Ja	42,0	839	833
S	55,6	884	882	RA	48,1	855		T	41,9	839	825
Ja	55,0	886	876	Ja	48,0	866	854	RA	41,2	840	
P	54,45	890	885	RA	47,4	870		T	40,3	833	823
S	53,9	880	866	RA	47,0	852		Ja	40,0	838	828
Ja	53,0	881	868	T	47,0	859	842	S	39,6	839	827
I	52,98	890	883	I	46,72	880	850	P	39,16	837	
S	52,0	880		Ja	46,0	858	848	I	39,09	835	835
P	51,89	885	876	RA	45,8	855					

Digitized by Google

6. Die Peritektikale GH (β + Schmelze $\rightleftarrows \gamma$).

In der Tabelle 13 sind die verschiedenen Daten über Temperatur und Erstreckungsbereich der horizontalen Gleichgewichtskurve GH zusammengestellt.

Tabelle 13.

Verfasser	Temperatur der Reaktion β+Schmelze $\rightleftarrows \gamma$ °C	Konzentration der Punkte		
		G % Cu	H_p % Cu	H % Cu
Shepherd	840	ca. 46,0	—	40,0
Tafel	—	—	—	39,3 (ca. 830°)
Parravano	838	44,5	—	39,3
Imai	835	ca. 45,0	—	40,0 (39,09)
Jitsuka	833	44,0	43,5 (42,0)	38,0

Nimmt man die peritektische Temperatur bei 835° an, so macht man eine Abweichung von höchstens ± 5° möglich.

Die Konzentration des Punktes G ist von allen Verfassern mit Ausnahme von Jitsuka zeichnerisch festgelegt worden; trotzdem ist die Übereinstimmung unter Parravano, Imai und Jitsuka recht gut. Der Mittelwert von 44,5% Cu wird sich also rechtfertigen lassen.

Ein wahrer peritektischer Punkt (Punkt H_p Abb. 15) ist nur von Jitsuka auf Grund des Maximums der Haltezeiten bei 42,0% Cu festgestellt worden. Nach den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen zeichnet er jedoch den Punkt H_p bei 43,5% Cu. Da in diesem Gebiet die thermischen Daten bei Tafel, Parravano und Imai sehr spärlich sind (vgl. Tabelle 12), so läßt sich dieser Befund an Hand der Literaturangaben nicht nachprüfen. In den Zustandsschaubildern aller anderen Forscher fällt der peritektische Punkt mit dem Endpunkt H zusammen.

Die Wahl für $H = 39{,}3\%$ Cu scheint bei Tafel und Parravano durch die Annahme einer Verbindung Cu_2Zn_3 (39,3% Cu) beeinflußt zu sein.

Imai fand, daß eine Schmelze mit 39,09% Cu ohne Intervall bei der Temperatur 835° (Temperatur seiner Peritektikalen GH) erstarrte; er zeichnete jedoch den Punkt H in Anlehnung an Shepherd bei 40,0% Cu.

Um in diesem Gebiet Klarheit zu schaffen, werden neue Versuche notwendig sein, die zeigen müssen, ob wir es bei der Horizontalen GH mit einer wahren Peritektikalen zu tun haben (Jitsuka) oder nicht.

7. Die $\beta(\beta + \gamma)$-Grenzkurve GJ.

Für die Schwierigkeit der Festlegung dieser Gleichgewichtskurve gelten dieselben Überlegungen, die bei der Besprechung der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve angestellt wurden (vgl. 4).

In der Abb. 22 sind die Kurven von Shepherd, Imai, Jitsuka, Mathewson-Davidson und Gayler dargestellt. Nach dem, was unter Absatz 4 über die Ergebnisse von Shepherd, Imai und Jitsuka gesagt wurde, werden die von diesen Forschern angegebenen Kurven keine weitgehende Berücksichtigung finden können. Während sich also zwischen 600° und 835° nur eine zeichnerische Kombinationsmöglichkeit ergibt, ist unterhalb 600° der von Gayler angegebene Kurventeil mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen. Die Abweichung dieser Kurve von den von Mathewson-Davidson und Saldau-Schmidt gefundenen geht aus der Tabelle 14 hervor.

Digitized by Google

Sie ist hier etwas größer als bei der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenzkurve. Oberhalb 600° wird man als vorläufige Lösung eine in der Richtung des Gaylerschen Kurventeiles liegende Kurve annehmen können. Unterhalb 500°*) hat man nach den neuesten Anschauungen eine Metatektikale bei etwa 470° anzunehmen. Die Unterschiede in den Schaubildern der einzelnen Forscher sind den Abb. 12, 18, 19 und 22 und den Tabellen 15 und 16 zu entnehmen.

Berücksichtigt man nur die neuesten Arbeiten, so stehen sich folgende Versuchsergebnisse gegenüber:

Nach Marie L. V. Gayler**) enthält eine bei 400° abgeschreckte Legierung mit 49,8% Cu etwas größere Anteile der γ-Kristallart als die gleiche bei 435° abgeschreckte Legierung. Ihre Kurve qJ (Abb. 18) hat demnach eine geringe Neigung zur Kupferseite des Zustandsschaubildes.

Nach Haughton-Griffiths***) ist die Sättigungsgrenze bei Raumtemperatur mit 50,0% Cu anzunehmen, da ihre Widerstands-Konzentrationskurve ein ausgesprochenes Minimum bei dieser Zusammensetzung hat (Abb. 21). Ihre Kurve qJ (Abb. 20) hat demnach eine schwache Neigung zur Zinkseite des Zustandsschaubildes.

Saldau-Schmidt heben hervor, daß man

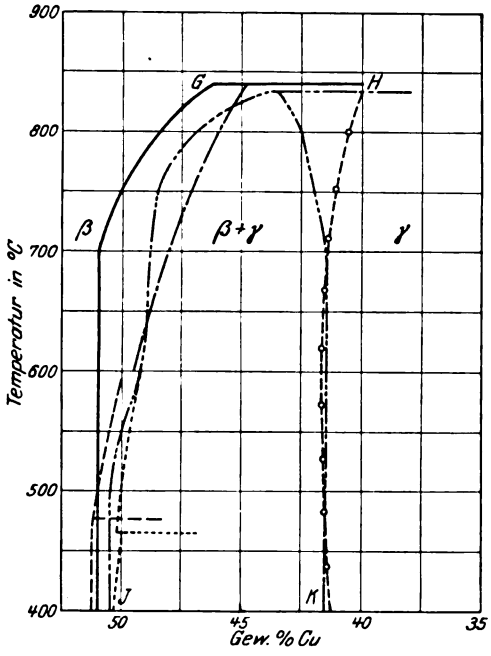


Abb. 22. Die von den verschiedenen Forschern ermittelten $\beta(\beta + \gamma)$- und $\gamma(\beta + \gamma)$-Grenzkurven.
Zeichenerklärung: —— Shepherd, ---- Mathewson-Davidson, -·-·-·- Imai, -··-··- Jitsuka, -○-○- Matsuda, ... Gayler.

Tabelle 14.

Verfasser	Lage der $\beta(\beta+\gamma)$-Grenze in Gew.-% Cu	
	bei 600°	bei 500°
Mathewson-Davidson (1917)	50,0	51,0
Gayler (1925)	49,2	50,0
Saldau-Schmidt (1925)	ca. 49,4	50,6

bei noch so langsamem Durchgang durch das Temperaturgebiet der Umwandlung den Gleichgewichtszustand nicht erreichen kann. Die $\beta(\beta + \gamma)$-Grenze, die sie auf diese Weise fest-

Tabelle 15.

Verfasser	Temperatur °C	Konzentration in Gew.-% Cu des Punktes	
		p	q
Mathewson-Davidson	477	51,2	51,2
Gayler	467	50,2	50,0
Haughton-Griffiths	470	50,5 ± 0,4	—
Saldau-Schmidt	460	ca. 51,0	49,3

*) Näheres darüber s. A, II, a. **) Über die Wärmebehandlung der Proben von Gayler s. S. 15.
***) Über die Wärmebehandlung der Stäbe von Haughton-Griffiths s. S. 24, Anm.

Digitized by Google

stellten (vgl. Abb. 19 Punkt $J_1 = 50{,}83\%$ Cu) stimmt zwar recht gut mit den Ergebnissen von Gayler und den anderen Verfassern (Tabelle 16) überein; wurden dagegen die Proben 84 Stunden bei 440° geglüht, so trat eine bedeutende Verschiebung der Grenze ein: eine Legierung mit 49,11% Cu bestand alsdann nur aus β-Kristalliten.

Tabelle 16.

Verfasser	Konzentration des an Zn gesättigten β-Mischkristalles in Gew.-% Cu bei			
	450°	400°	300°	20°
Shepherd (1904)	51,0	51,0	51,0	(51,0)
Guillet (1906)	—	—	(50,5)	50,5
Tafel (1908)	—	—	—	ca. 50
Mathewson-Davidson (1917)	51,2	51,2	(51,2)	(51,2)
Matsuda (1922)	51,0	51,0	51,0	(51,0)
Jitsuka (1925)	50,5	50,5	50,5	50,5
Gayler (1925)	ca. 50,0	ca. 50,1	50,3	(50,3)
Haughton-Griffiths (1925)	$50{,}5 \pm 0{,}4$	—	—	50,0
Saldau-Schmidt (1925)	—	48,5	48,5	48,5

Gayler vermutet, daß dieser Unterschied zwischen den Ergebnissen von Saldau-Schmidt und den ihrigen auf einen Zinkverlust in den Proben von Saldau-Schmidt zurückzuführen ist, da ihre (Gaylers) Probestücke in Glasröhren eingeschlossen waren, so daß ein Zinkverlust ausgeschlossen war.

Es wird festzustellen sein, ob das Ergebnis von Saldau-Schmidt zu reproduzieren ist, da aus ihren Angaben nicht hervorgeht, ob das Probestück auch nach der Wärmebehandlung analysiert wurde. Erst dann wird auch eine Entscheidung über die Konzentration des Punktes q zu treffen sein. Den Punkt p nehmen wir nach Tabelle 15 mit 50,5% Cu an.

8. Die $\gamma(\beta + \gamma)$-Grenzkurve HK.

Über den Verlauf dieser Grenzkurve liegen sehr wenige Beobachtungen vor. Wegen der Bedeutungslosigkeit der Legierungen dieser Zusammensetzungen haben sich die Verfasser darauf beschränkt, entweder den von Shepherd angegebenen senkrechten Verlauf bei 40,0% Cu zu übernehmen (Imai), oder diese Grenze bei der Konzentration Cu_2Zn_3 (= 39,3% Cu) anzunehmen (Tafel, Parravano). Von Shepherd wird betont, daß der Verlauf seiner Grenzkurve HK nicht genau bestimmt ist; es sei möglich, daß die Kurve ein wenig gebogen sei. Zu demselben Ergebnis gelangt Matsuda (Abb. 22), dessen Kurve zur Kupferseite schwach konvex gekrümmt ist. Die Kurve von Jitsuka deckt sich in ihrem Verlauf bis herauf zu 700° nahezu mit der von Matsuda gezeichneten, biegt dann aber nach der Kupferseite ab, um bei 43,5% Cu in die Peritektikale GH einzumünden (Abb. 22).

Die genauen Grenzkonzentrationen für wechselnde Temperaturen werden sich mikroskopisch schwer feststellen lassen, da wegen der außerordentlich großen Sprödigkeit dieser Legierungen einwandfreie Schlifflächen nur schwer hergestellt werden können.

Durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen konnte Imai feststellen, daß auch die Legierungen des γ-Gebietes eine Umwandlung bei 480° durchmachen, und daß eine weitere Umwandlung bei etwa 260° stattfindet. Die Natur dieser Umwandlungen ist nach seiner Ansicht ähnlich derjenigen im β-Mischkristall (Näheres s. A, II). Matsuda konnte diesen Befund hinsichtlich einer Umwandlung bei 480° nicht bestätigen; die tiefer gelegene Umwandlung macht sich jedoch deutlich durch Knickpunkte bei 280° auf seinen Ausdehnungs- und Wider-

Digitized by Google

stands-Temperaturkurven bemerkbar und konnte außerdem thermisch nachgewiesen werden. In den Legierungen des $(\beta + \gamma)$-Feldes konnte dagegen diese Umwandlung im γ-Mischkristall — wahrscheinlich wegen der Schwäche der Reaktion — nicht nachgewiesen werden.

9. Die Kurven *HN* und *HL* des Beginns und des Endes der Erstarrung der γ-Mischkristalle.

In der Tabelle 17 sind die gefundenen Einzelwerte für diese Kurvenabschnitte zusammengestellt. Der in das Kombinationsschaubild (Abb. 23) aufgenommene Verlauf ist durch graphische Intrapolation gewonnen.

Tabelle 17. Beginn und Ende der Erstarrung der γ-Mischkristalle in Schmelzen mit 39—20% Cu. RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Verf.	Gew.-% Cu	Beg. d. Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C	Ende der Erstarrung °C	Verf.	Gew.-% Cu	Beg. der Erstarrung °C
RA	38,5	—	—	Ja	32,0	810	756	S	25,4	762
T	38,5	—	—	S	31,6	806	774	I	24,98	750
P	38,34	—	—	P	30,84	800	—	T	24,8	737
Ja	38,0	—	—	T	30,3	785	699	RA	24,3	740
I	37,50	—	—	Ja	30,0	794	695	RA	24,0	741
S	36,8	831	820	S	29,6	798	740	Ja	24,0	742
T	36,8	823	804	I	29,55	790	(700)	RA	23,2	732
I	36,08	820	790	P	29,39	795	(700)	I	23,05	740
Ja	36,0	824	810	RA	29,2	786	(682)	P	22,85	745
I	35,19	815	760	P	29,19	795	—	RA	22,8	729
T	35,1	819	787	T	28,6	784	—	T	22,3	718
RA	34,6	816	—	Ja	28,0	778	—	P	22,05	740
P	34,41	815	783	S	27,8	782	—	Ja	22,0	722
Ja	34,0	816	795	P	27,54	785	—	S	21,5	726
S	33,9	815	795	RA	27,3	766	—	RA	20,9	712
P	33,65	813	770	T	27,2	767	—	T	20,2	699
T	33,4	807	755	S	26,6	775	—	RA	20,0	705
I	33,20	810	715	Ja	26,0	764	—	Ja	20,0	692
RA	32,8	803	—	P	25,84	770	—	P	19,88	700
S	32,6	807	778	T	25,8	751	—			

10. Die Peritektikale *LMN* (γ + Schmelze $\rightleftarrows \delta$). (Vgl. Tabelle 18.)

Von Shepherd ist der Punkt *M* nicht experimentell bestimmt worden, doch wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Kurven *LR* und *MS* zusammenfallen.

Tabelle 18.

Verfasser	Temperatur der Reaktion γ + Schmelze $\rightleftarrows \delta$ °C	Konzentration der Punkte		
		L % Cu	*M* % Cu	*N* % Cu
Roberts-Austen	ca. 685	—	—	18,0
Shepherd	690	31,0	30,5 ?	18,0
Tafel	699	30,3	27,2	20,2
Parravano	700	29,5	27,5	20,0
Imai	700	(31,0)	(30,5)	20,0
Jitsuka	695	30,5	30,5	20,0

Digitized by Google

Bei Tafel wird die Haltezeit für Legierungen mit 30,3% Cu und 20,2% Cu gleich Null und erreicht bei einer Legierung mit etwa 27% Cu ihr Maximum. Auch Parravanos Punkte sind durch Beobachtung der Haltedauer gefunden worden. Sein peritektischer Punkt *M* erscheint jedoch willkürlich gewählt, da die Haltezeiten für kupferreichere Schmelzen nicht ermittelt wurden (vgl. Abb. 10, Abhängigkeit der Haltezeit bei 700° von der Zusammensetzung). Die von Imai angegebenen Konzentrationen der Punkte *L*, *M* und *N* haben nur untergeordneten Wert: sie sind entweder übernommen oder durch Zeichnen gefunden worden. Jitsuka (vgl. Abb. 15) findet eine eigenartige Abhängigkeit der Haltedauer von der Konzentration. Er bemerkt, daß die Ausdehnung der Peritektikalen nicht genau ermittelt werden konnte, und daß die Punkte *L* und *M* zusammenfallen, was der Shepherdschen Vermutung entsprechen würde.

Aus den uns vorliegenden Versuchsergebnissen kann man wohl mit ziemlicher Sicherheit auf die Temperatur der Peritektikalen (700°) und auf die Konzentration der beiden Endpunkte *L* und *N* (30,5 und 20,0% Cu) schließen; die Lage des peritektischen Punktes *M* bleibt jedoch zweifelhaft.

11. Die Peritektikale *OPQ* (δ + Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$).

Von Shepherd werden keine näheren Aussagen über diese Gleichgewichtslinie gemacht. Die Lage der Punkte *O* und *P* erscheint von Tafel ziemlich willkürlich gewählt. Eher hätte er die Konzentration des Punktes *O* zwischen den Legierungen mit 22,3% Cu (zeigt einen thermischen Effekt bei 590°) und mit 24,8% Cu (zeigt keine Wärmetönung bei dieser Temperatur) bei etwa 23,5% Cu annehmen können. Dieser Wert entspricht den Ergebnissen von Parravano und Jitsuka, die auf Grund der Haltezeiten erhalten wurden. Der Punkt *P* ergibt sich

Tabelle 19.

Verfasser	Temperatur der Reaktion δ + Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$ °C	Konzentration der Punkte		
		O % Cu	*P* % Cu	*Q* % Cu
Roberts-Austen .	590	—	—.	ca. 11,0
Shepherd	585	20,0	19,0	10,5
Tafel	589—598	19,5	17,0	12,3
Parravano . . .	595	24,0	17,5	12,0
Imai	585	(20,0)	(19,0)	11,0
Jitsuka	592	23,5	21,5	11,5

bei Parravano durch ein ausgeprägtes Maximum der Haltezeiten bei 17,5% Cu (vgl. Abb. 10). Tafels Angabe (17,0% Cu) kann jedoch nicht als eine Bestätigung dafür angesehen werden, da von ihm zu wenig Haltepunkte beobachtet wurden. Bei Jitsuka weicht die Lage des Punktes *P* erheblich von Parravanos Ergebnis ab; er findet das Maximum der Haltedauer bei 21% Cu und zeichnet den Punkt *P* auf Grund der mikroskopischen Beobachtungen bei 21,5% Cu (s. Abb. 15). Die Angaben über die Konzentration des anderen Endpunktes *Q* der Peritektikalen stehen bei den verschiedenen Forschern in guter Übereinstimmung (vgl. Tabelle 19). Bei der Annahme von 11,5% Cu wird die Abweichung vom tatsächlichen Wert höchstens 0.5% Cu betragen. Die peritektische Temperatur liegt zwischen 585° und 595°. Als wahrscheinlichsten Wert nehmen wir 592° an.

Aus dieser Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse erhellt, daß die Lage des peritektischen Punktes *P* noch nicht sichergestellt ist; die Punkte *O* (bei 23,5% Cu) und *Q* (bei 11.5% Cu) sowie die Temperatur (592°) sind dagegen mit hinreichender Genauigkeit anzugeben.

Digitized by Google

12. Die Kurven *NQ* und *MO* des Beginns und des Endes der Erstarrung der δ-Mischkristalle.

In der Tabelle 20 sind die diesen Kurven entsprechenden thermischen Daten der einzelnen Forscher zusammengestellt. Der wahrscheinlichste Verlauf der Kurve des Beginns der Erstarrung *NQ* kann am besten durch graphische Intrapolation unter Verwendung aller Einzelwerte gefunden werden. Die Kurve *MO* des Endes der Erstarrung ist nur von Imai (elektrischer Widerstand) und Jitsuka (thermisch) ermittelt worden. Der Verlauf kann erst nach Kenntnis der Konzentration des Punktes *M* angegeben werden.

Tabelle 20. Die thermischen Daten der Kurven *NQ* und *MO*.
RA = Roberts-Austen, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Kurve *NQ*						Kurve *MO*		
Verfasser	Gew.-% Cu	°C	Verfasser	Gew.-% Cu	°C	Verfasser	Gew.-% Cu	°C
P	19,88	700	T	15,3	642	I	24,98	660
RA	19,1	695	P	15,13	650	I	23,05	622
T	18,6	684	RA	15,0	657	Ja	28,0	680
Ja	18,0	674	RA	14,3	633	Ja	26,0	651
RA	17,9	680	Ja	14,0	626	Ja	24,0	602
I	17,90	680	P	13,9	640			
S	17,7	686	T	13,6	616			
P	17,61	680	RA	12,2	609			
T	17,0	666	T	12,2	594			
RA	16,6	666	RA	12,1	592			
Ja	16,0	652	I	12,0	600			
S	15,5	660	Ja	12,0	595			

13. Die Dystektikale *RST* ($\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$), die $\delta(\gamma + \delta)$-Grenzkurve *MS*, die $\delta(\delta + \varepsilon)$-Grenzkurve *OS*, die $\gamma(\gamma + \delta)$-Grenzkurve *LR* und die $\varepsilon(\delta + \varepsilon)$-Grenzkurve *PT*.

Die Wärmetönungen, die in Legierungen mit etwa 20—30% Cu nach beendeter Erstarrung unterhalb 600° auftreten und nach Roberts-Austen (Abb. 3) ganz unregelmäßig stattfinden, wurden von Shepherd (Abb. 4) dahin gedeutet, daß sich bei diesen Temperaturen der δ-Mischkristall beim Erkalten längs den Kurven *MS* und *OS* entmischt, und nach Erreichung einer bestimmten Zusammensetzung (Punkt *S*) unter Bildung eines Eutektoids aus γ und ε zerfällt. Zur Feststellung dieser Gleichgewichtskurven auf thermischem Wege waren nach Shepherd Schmelzen von etwa 1 kg notwendig. Die von ihm gefundenen Wärmetönungen liegen jedoch rund 100° unterhalb der von Roberts-Austen festgestellten, weshalb von Guertler[2]) vermutet wird, daß diese starke Erniedrigung der Zerfallstemperatur auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Durch Abschrecken von Probestücken aus dem δ-Felde konnte Shepherd den Zerfall des δ-Mischkristalls mikroskopisch nachweisen, es gelang ihm jedoch nicht, die Reaktion völlig zu unterdrücken. Von Tafel, Parravano, Jitsuka und Imai (von letzterem durch Widerstandsmessungen) konnte die dystektische Reaktion bestätigt werden. In der Tabelle 21 sind alle verfügbaren Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Wie aus Tabelle 21 hervorgeht, liegen über die $\delta(\gamma + \delta)$-Grenzkurve *MS* mit Ausnahme von zwei zweifelhaften Werten Jitsukas keine Angaben vor (s. auch Abb. 15). Die Autoren beschränkten sich darauf, die von ihnen gefundenen oder angenommenen Punkte *M* und *S* geradlinig miteinander zu verbinden. Wie unter 10. gesagt wurde, ist jedoch die Lage des

Digitized by Google

Punktes M durchaus zweifelhaft, so daß die thermischen Daten Jitsukas einer Nachprüfung bedürfen.

Von Tafel, Parravano, Imai und Jitsuka wurde die Temperatur der dystektischen Reaktion in Übereinstimmung mit Roberts-Austen rund 80—100° höher gefunden als von Shepherd. Die Abweichung innerhalb der Einzelwerte aus den Abkühlungskurven ist bei Tafel und Parravano jedoch so groß, daß zu vermuten ist, daß die Zerfallreaktion stark zur Unterkühlung neigt, besonders, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit groß ist. Von Jitsuka wurde diese Möglichkeit durch Einhaltung einer kleinen Abkühlungsgeschwindigkeit ausgeschaltet; der Erfolg war eine völlige Konstanz der Zerfallstemperatur (vgl. Tabelle 21). Seiner Angabe (555°) stehen die Werte von Imai (530°) gegenüber, die auch bei kleinem Wärmefluß gefunden wurden. Da diese Temperatur (530°) jedoch offenbar zu tief ist (s. die Werte von Tafel und Parravano), so nehmen wir bis zu einer eingehenden Nachprüfung die Temperatur der Dystektikalen mit 555° an.

Tabelle 21.

Verfasser	Gew.-% Cu	$\delta(\gamma+\delta)$-Grenzkurve MS °C	Dystektikale $\delta \rightleftarrows (\gamma+\varepsilon)$ RST °C	$\delta(\delta+\varepsilon)$-Grenzkurve OS °C
Shepherd .	—	—	455	—
Tafel . . .	30,3	—	—	—
	28,6	—	536	—
	27,2	—	544	—
	25,8	—	547	—
	24,8	—	—	559
	22,3	—	—	—
Parravano	29,19	—	—	—
	27,54	—	545	—
	25,84	—	550	—
	22,85	—	535	—
	22,05	—	545	—
	19,88	—	—	—
Imai . . .	29,55	—	—	—
	24,98	—	530	560
	23,05	—	530	570
	17,90	—	—	—
Jitsuka . .	30	600?	555	—
	28	580?	555	—
	26	—	555	—
	24	—	556	585
	23	—	557	—
	22	—	557	—

Der Verlauf der $\delta(\delta+\varepsilon)$-Grenzkurve hängt im wesentlichen von der Konzentration des Punktes O (mit 23,5% Cu angenommen) und des dystektischen Punktes S ab. Die Übereinstimmung hinsichtlich dieses letzteren Punktes ist bei den verschiedenen Autoren eine sehr gute (vgl. Tabelle 22).

Tabelle 22.

Verfasser	Konzentration der Punkte in Gew.-% Cu		
	R	S	T
Shepherd	31,0	29,0	19,0
Tafel	ca. 29,5	ca. 26,0	?
Parravano	30,0	26,0	19,0
Imai	(31,0)	(28,5)	(19,0)
Jitsuka	30,0	26,0	21,5

Tafel, Parravano und Jitsuka fanden seine Konzentration übereinstimmend mit Hilfe der Haltezeiten der dystektischen Reaktion bei 26% Cu. Den Punkt R können wir mit 30% Cu annehmen. Über den Punkt T stehen sich die Aussagen von Parravano und Jitsuka gegenüber; wir nehmen ihn vorläufig bei 20% Cu an.

Die $\gamma(\gamma+\delta)$-Grenzkurve LR wird von allen Forschern als eine geradlinige Verbindung der beiden Endpunkte gegeben. Dasselbe gilt für die $\varepsilon(\delta+\varepsilon)$-Grenzkurve PT. Unklar ist bis

Digitized by Google

jetzt nur noch die Ausdehnung des $(\gamma + \delta)$-Zustandsfeldes, die sich im wesentlichen aus der Lage des Punktes M ergeben muß, da, wie Jitsuka (Abb. 15) erwähnt, eine mikroskopische Untersuchung wegen der Gleichartigkeit der γ- und δ-Kristallart große Schwierigkeiten mache.

14. Das $(\gamma + \varepsilon)$-Zustandsfeld $R'RTT'$.

Die Grenzkurven des $(\gamma + \varepsilon)$-Feldes sind mit Ausnahme von Jitsuka (s. Abb. 15) von keinem der früheren Forscher bestimmt worden. Sie haben sich lediglich darauf beschränkt, die Konzentration der Punkte R und T thermisch und allenfalls die Sättigungskonzentrationen bei 400° bis Raumtemperatur (Punkte R' und T') mikroskopisch zu ermitteln. Der Vollständigkeit halber sind in der Tabelle 23 die von den einzelnen Autoren angenommenen Konzentrationen der Punkte R' und T' zusammengestellt, wobei bemerkt sei, daß es nicht feststeht, wie die angegebenen Werte gefunden wurden.

Tabelle 23.

	Konzentration der Punkte R' und T' (400°)	
	R'	T'
Shepherd	31,0	19,0
Tafel	30,5	20,5
Parravano	30,0	19,0
Jitsuka	31,5	20,5

Tabelle 24. Wärmetönungen in Legierungen mit 20 – 30% Cu unterhalb der dystektischen Reaktion $\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$ (nach Jitsuka).

Gew.-% Cu	° C	Dauer in sek.
22	490	1
23	470	?
24	455	2
26	452	2
28	456	2
30	436	4

Mit einiger Genauigkeit wird man den Punkten R' und T' die gleiche Zusammensetzung geben können wie den Punkten R und T.

Von Jitsuka wurden in den Legierungen zwischen 20 und 30% Cu unterhalb der dystektischen Horizontalen RST Wärmetönungen beobachtet, die vor ihm noch niemand festgestellt hatte (Tabelle 24). Es ließen sich keine Unterschiede in dem Feingefüge oberhalb und unterhalb dieser Reaktion feststellen. Ob diese thermischen Effekte tatsächlich vorhanden sind und welcher Natur sie sind, wird erneut untersucht werden müssen.

Tabelle 25. RA = Roberts-Austen, H u. N = Heycock u. Neville, S = Sackur, T = Tafel, P = Parravano, I = Imai, Ja = Jitsuka.

Kurve QW						Kurve PU		
Verfasser	% Cu	° C	Verfasser	% Cu	° C	Verfasser	% Cu	° C
RA	11,1	588	RA	7,2	537	Ja	20,0	585
RA	10,9	583	Ja	7,0	433	Ja	18,0	560
H u. N	10,715	595,8	T	6,8	528	Ja	16,0	505
RA	10,6	579	P	6,15	520	Ja	14,0	450
T	10,2	576	H u. N	5,66	524,88			
Ja	10,0	574	T	5,1	501			
S	9,9	580	Ja	5,0	496			
P	9,63	580	P	4,25	490			
T	8,5	553	RA	3,6	465			
P	8,33	550	P	3,60	450			
Ja	8,0	550	T	3,4	462			
RA	7,9	547	Ja	3,0	455			
I	7,52	540	H u. N	2,59	435,36			
S	7,25	543	Ja	2,0	430			

Digitized by Google

15. Die Kurven *QW* und *PU* des Beginns und des Endes der Erstarrung der ε-Mischkristalle.

Die Tabelle 25 enthält alle thermischen Einzelwerte, die auf die Kurven *QW* und *PU* Bezug haben. Über *PU* liegen nur die wenigen Bestimmungen von Jitsuka vor.

16. Die Peritektikale *UVW* (ε + Schmelze $\rightleftarrows$ η).

Von Shepherd wurde auch diese Gleichgewichtshorizontale erstmalig als eine Peritektikale angesprochen. Er läßt jedoch die geringen Temperaturunterschiede unberücksichtigt und zeichnet die Horizontale bei 419°, dem Schmelzpunkt des Zinks. Die Punkte *V* und *W* fallen bei ihm zusammen. Von allen späteren Forschern wurde die Feststellung von Heycock und Neville (s. S. 3) bestätigt.

Nach Tabelle 26 können wir die peritektische Temperatur mit 425°, den Punkt *U* bei 13% Cu annehmen.

Tabelle 26.

Verfasser	Temperatur der Reaktion ε + Schmelze $\rightleftarrows$ η °C	Konzentration der Punkte		
		U Gew.-% Cu	*V* Gew.-% Cu	*W* Gew.-% Cu
Roberts-Austen	419	ca. 13	—	1,8
Heycock u. Neville	ca. 424	—	—	ca. 2,2
Shepherd	419	13,0	2,5	2,5
Sackur	421	—	—	—
Tafel	425	14,0	(2,5)	ca. 1,8
Arnemann	425	—	—	—
Parravano	425	ca. 13,0	—	—
Imai	425	—	—	—
Jareš[39])	424	—	2,0 — 2,5	2,0
Jitsuka	423	13,0	1,5	ca. 1,0
Haughton u. Bingham	426	—	2,0	1,8

Der peritektische Punkt *V* ist nur von Haughton und Bingham genau ermittelt worden. Tafels Annahme hat keine experimentelle Stütze, Parravano führte in diesem Konzentrationsbereich überhaupt keine Schmelzen aus, und Jitsuka findet merkwürdigerweise das Maximum der Haltezeiten bei 5% Cu, während er auf Grund seiner mikroskopischen Beobachtungen und Abkühlungskurven für V 1,5% Cu findet. Nach dem, was auf S. 11 über die Arbeit von Haughton-Bingham gesagt wurde, erscheint es angezeigt, die Ergebnisse dieser Forscher zu übernehmen (s. Tabelle 26 und Abb. 26).

17. Das (ε + η)-Zustandsfeld *U'UVV'*.

Die Sättigungskonzentrationen *U'* und *V'* des (ε+ η)-Gebietes sind bei allen Verfassern, mit Ausnahme Jitsuka und Haughton-Bingham, die gleichen wie diejenigen der Punkte *U* und *V*. Jitsuka fand durch Abschreckversuche eine Löslichkeitsänderung *UU'*, die der Abb. 15 zu entnehmen ist. Demgegenüber steht die Auffassung von V. Jareš[39]) (1919), der aus der Konstitution der zinkreichen Zn-Cu-Al-Legierungen auf eine Sättigungsgrenze von 19,6% Cu entsprechend der Zusammensetzung $CuZn_4$ schloß. Haughton-Bingham ermittelten die Sättigungskonzentration des ε-Mischkristalles für 200° zu 0,6% Cu, und eine Löslichkeitsänderung *VV'*, die aus der Abb. 13 hervorgeht.

Digitized by Google

18. Die Kurven *WZ* und *VZ* des Beginns und des Endes der Erstarrung der η-Mischkristalle.

Die Genauigkeit der neuesten Bestimmungen von Haughton-Bingham führt uns von vornherein zu ihrer Annahme (vgl. Abb. 13). Von den Verfassern wurden jedoch leider keine Einzelwerte veröffentlicht (s. auch Tabelle 27).

Tabelle 27. Beginn und Ende der Erstarrung der η-Mischkristalle.
RA = Roberts-Austen, H u. N = Heycock u. Neville, S = Sackur, T = Tafel, Ja = Jitsuka.

Verfasser	Gew.-% Cu	Beginn der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C	Verfasser	Gew.-% Cu	Beginn der Erstarrung ° C	Ende der Erstarrung ° C
RA	1,9	425	419	Ja	1,0	422	420?
H u. N	1,838	422,79*)	—	T	0,6	422	—
RA	1,8	420	—	Ja	0,5	421	419?
T	1,8	426	—	H u. N	0,402	419,77*)	—
T	1,5	426	—	S	0,21	424	420
T	1,1	424	—	H u. N	0,134	419,17*)	—
H u. N	1,042	421,70*)	—				

19. Haben Zink und Kupfer Umwandlungspunkte?

Versuche, allotrope Modifikationen des Zinks nachzuweisen, sind sehr zahlreich gewesen. Dabei sind von den einzelnen Forschern die verschiedensten Wege beschritten worden. Hier kann nur auf das vorhandene Schrifttum verwiesen werden[48-56, 148]).

Aus dem plötzlichen Abfall der Bearbeitbarkeit, der Festigkeit, Härte, Dichte und der diskontinuierlichen Änderung einiger physikalischer Eigenschaften sind dem Zink zwei Umwandlungspunkte bei 170—180° und 300—330° zugeschrieben worden. Neuerdings haben jedoch W. M. Pierce, E. A. Anderson und P. van Dyk[55]) (1925) diese Annahme nicht bestätigen können. Durch Aufnahme von Röntgenbildern mit sehr reinem Zinkpulver (99,993% Zn) bei 20°, 115° 220°, 295° und 400° konnten keine Veränderungen der Röntgenstruktur nachgewiesen werden. Zu demselben Ergebnis gelangten J. R. Freemann, P. F. Brandt und F. Sillers[148]) (1926). Die genannten Eigenschaftsänderungen dürften danach andere Ursachen haben.

Die Frage nach einer Allotropie des Kupfers ist nach einer Arbeit von G. K. Burgess und J. N. Kellberg[62]) (1915) endgültig zu verneinen [(s. d. Schrifttum [53-62])].

20. Das Kombinationsschaubild.

In dem auf Grund der vorstehenden Besprechung kombinierten Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen (Abb. 23) sind die als sicher

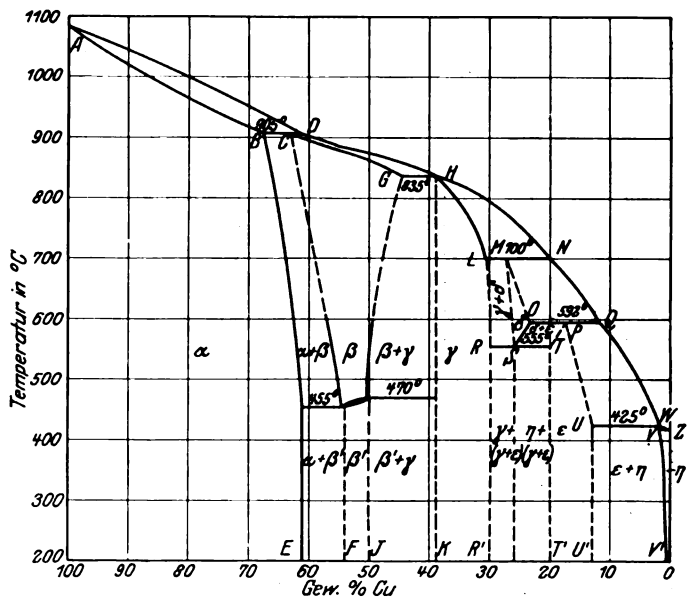


Abb. 23. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen auf Grund früherer Arbeiten kombiniert von O. Bauer und M. Hansen.

*) 100% Zn = 418,93°.

Digitized by Google

anzunehmenden Gleichgewichtskurven ausgezogen gezeichnet. Der Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurven bedarf hingegen einer erneuten Bestimmung (s. Abschnitt D).

Anhang.

Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit wurde uns eine Arbeit von E. Crepaz[154]) (1926) über die Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen bekannt. Da diese Arbeit bei der Aufstellung des Kombinationsschaubildes nicht mehr berücksichtigt werden konnte, soll sie an dieser Stelle kurz besprochen werden.

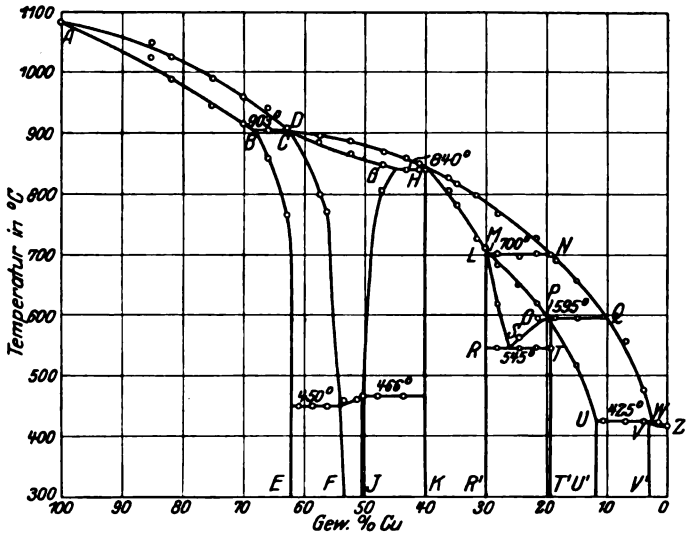


Abb. 23a. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach E. Crepaz (1926).

Crepaz bestimmte die Phasengrenzkurven mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen. Die Ergebnisse sind in seinem Zustandsschaubild (Abb. 23a) niedergelegt, aus welchem alle Einzelheiten über Gleichgewichtstemperaturen und Sättigungsgrenzen hervorgehen. Die Sättigungsgrenze des α-Mischkristalls liegt danach bei 61,9% Cu für 400° und 68,0% Cu für 903°. In der Tabelle a sind die thermischen Daten über die Untersuchung der β-Umwandlung zusammengestellt. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen für Erhitzung und Abkühlung. Die Umwandlungstemperaturen (450° für das $[\alpha+\beta]$-Gebiet und 466° für das $[\beta+\gamma]$-Gebiet) liegen etwas unterhalb der von Haughton-Griffiths (Abb. 60) gefundenen, die den Gleichgewichtstemperaturen am nächsten kommen.

Tabelle a.

Gew.-% Cu	Temperaturen der β-Umwandlung	
	Erhitzung ° C	Abkühlung ° C
60,72	451	450
58,68	453	450
56,18	451	450
53,46	457	458
51,13	460	456
50,29	464	464
47,84	466	465
43,57	468	466

Tabelle b.

Gew.-% Cu	Temperatur des Überganges	
	$\beta \rightleftarrows (\alpha+\beta)$ °C	$\beta \rightleftarrows (\beta+\gamma)$ °C
57,66	797	—
56,18	770	—
47,18	—	803

Wesentlich ist noch zu bemerken, daß die von Crepaz gefundenen Temperaturen der Entmischung des β-Mischkristalls (Tabelle b) sicher nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Sie liegen, verglichen mit unseren Bestimmungen (Abschnitt D), etwa 70—200° oberhalb der Gleichgewichtstemperatur. Da Crepaz diese Temperaturen durch Erhitzungs-Widerstandskurven ermittelte, so ist der Grund für diese große Abweichung darin zu suchen, daß die Lösungsvorgänge $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$ und $(\beta+\gamma) \rightarrow \beta$ mit starken Verzögerungen verbunden sind, die um so größer sind, je größer die Erhitzungsgeschwindigkeit ist.

Digitized by Google

II. Die Umwandlungen im β- und γ-Mischkristall und über die vermutete Umwandlung im α-Mischkristall.

a) Die Umwandlung im β-Mischkristall bei 453° bis 470°.

1. Geschichtlicher Überblick.

In diesem Abschnitt werden alle Arbeiten besprochen, die sich vornehmlich mit dem Studium des Umwandlungspunktes zwischen 450° und 470° in den Legierungen, welche die β-Kristallart enthalten, befassen; und zwar in der Reihenfolge ihrer Veröffentlichung.

Tabelle 28.

Gew.-% Cu	°C	Gew.-% Cu	°C
75,4	473	58,7	460
71,7	—	59,6	450
70,9	—	52,1	463
68,6	450	50,2	—
66,4	—	48,1	460
66,2	—	47,4	470
63,0	—	47,0	462
62,6	450	45,8	470
59,7	—		

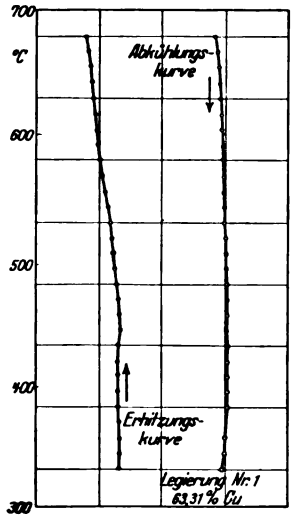


Abb. 24a.

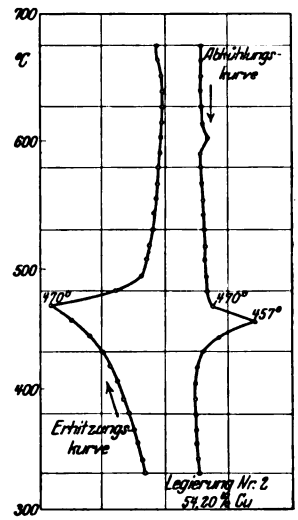


Abb. 24b.

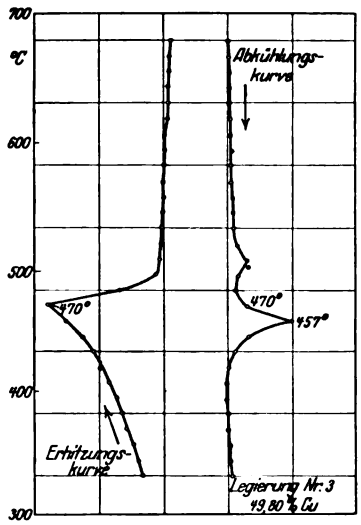


Abb. 24c.

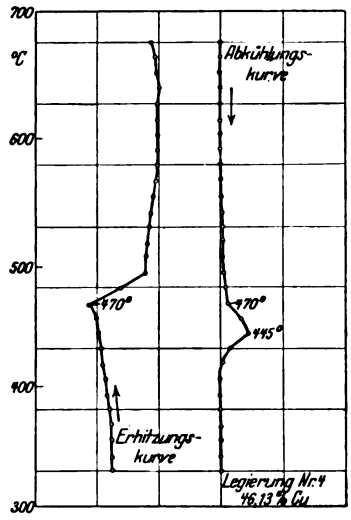


Abb. 24d.

Abb. 24a—d. Erhitzungs- und Abkühlungskurven von Kupfer-Zinklegierungen, welche die β-Kristallart enthalten, nach Carpenter und Edwards (1911). (Vgl. Tabelle 29.)

Die Geschichte dieser Umwandlung ist so alt wie die Geschichte der Konstitutionsforschung der Kupfer-Zinklegierungen selbst. 1897 beobachtete Roberts-Austen[7]) auf den Abkühlungskurven von Schmelzen zwischen 75,4 und 45,8% Cu schwache Wärmetönungen bei wechselnden Temperaturen zwischen 450° und 473° (vgl. Tabelle 28). Abgesehen von den großen Unterschieden in der Umwandlungstemperatur, die auf Unterkühlungen zurückgeführt werden könnten, ist auffallend, daß Roberts-Austen auch in Legierungen des reinen α-Gebietes Verzögerungen beobachtet hat, allerdings nur bei dreien von acht untersuchten.

Roberts-Austen führte diese thermischen Effekte auf eine eutektoide Kristallisation zurück (s. Abb. 3).

Digitized by Google

Shepherd[8]) und Tafel[10]) konnten die Existenz dieser Umwandlungshorizontalen nicht bestätigen (s. S. 5 und 6).

1911 gelang es Carpenter und Edwards[13]), die Reaktion erneut festzustellen. Von vier Legierungen, deren Zusammensetzungen in der Tabelle 29 angegeben sind, wurden Erhitzungs- und Abkühlungskurven nach der Osmondschen Methode aufgenommen. Wie aus der Abb. 24a hervorgeht, zeigen die Kurven der Legierung Nr. 1, die nur Spuren von β enthielt, keine Richtungsänderung, während sie bei den anderen Legierungen (Abb. 24b, c, d) sehr deutlich in Erscheinung tritt*).

Tabelle 29.

Leg.-Nr-	Gew.-% Cu	Gew.-% Zn	Feingefüge
1	63,31	36,69	α
2	54,20	45,80	$\alpha + \beta$
3	49,80	50,20	β
4	46,13	53,87	$\beta + \gamma$

Die Umwandlung bei 400—500° ist also, im Gegensatz zur Feststellung von Roberts-Austen, nur auf die Legierungen beschränkt, die die β-Kristallart enthalten.

Weil in den drei untersuchten Fällen (Legierung 2—4) die Wärmetönung auf den Erhitzungskurven bei der gleichen Temperatur liegt, hielten Carpenter-Edwards eine polymorphe Umwandlung in der β-Kristallart für ausgeschlossen, da aus der Verschiedenheit der Zusammensetzung des β-Mischkristalls in den Legierungen des $(\alpha + \beta)$- bzw. $(\beta + \gamma)$-Feldes sonst notwendigerweise ein Unterschied in der Umwandlungstemperatur folgen müßte. Sie nahmen daher einen eutektoiden Zerfall des β-Mischkristalls an und änderten das Shepherdsche Schaubild in der in Abb. 9 angegebenen Weise. Da trotz der Ergebnisse neuerer Arbeiten die Annahme von Carpenter-Edwards immer noch Anhänger hat, sollen die Arbeiten, auf die sich ihre Auslegung der Umwandlungserscheinung aufbaut, etwas eingehender besprochen werden, als in diesem Zusammenhang notwendig wäre.

Abb. 25. $v = 1000$.

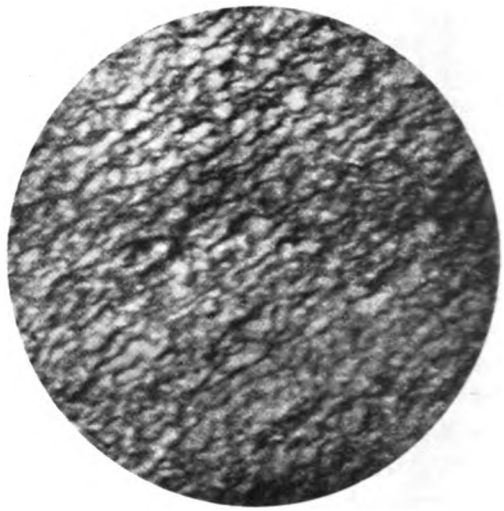


Abb. 26. $v = 2500$.

Zerfall von β in $\alpha + \gamma$ in einem Probestück einer Legierung von ursprünglich reinem β nach dreiwöchiger Glühung bei 350—400° (nach Carpenter und Edwards 1911).

*) Die Knicke auf den Abkühlungskurven der Legierungen Nr. 2 und 3 oberhalb 500° sind auf die Ausscheidung von α- bzw. γ-Kristallen aus dem β-Mischkristall zurückzuführen.

Digitized by Google

Eine Legierung mit 53,52% Cu, die ausschließlich aus der β-Kristallart bestand, wurde von Carpenter und Edwards 50—70° unterhalb des Umwandlungspunktes geglüht und von Zeit zu Zeit mikroskopisch geprüft. Die Abbildungen 25 und 26 geben das Feingefüge nach dreiwöchiger Glühdauer bei 1000- und 2500facher Vergrößerung wieder. Abb. 27 zeigt zum Unterschied davon das Feingefüge eines bei 600° geglühten und abgeschreckten Stückes, gleichfalls bei 2500facher Vergrößerung (Ätzmittel: Ammoniak + Wasserstoffsuperoxyd). Carpenter-Edwards bemerken, daß mindestens eine 1000fache Vergrößerung notwendig ist, um den Zerfall sichtbar zu machen.

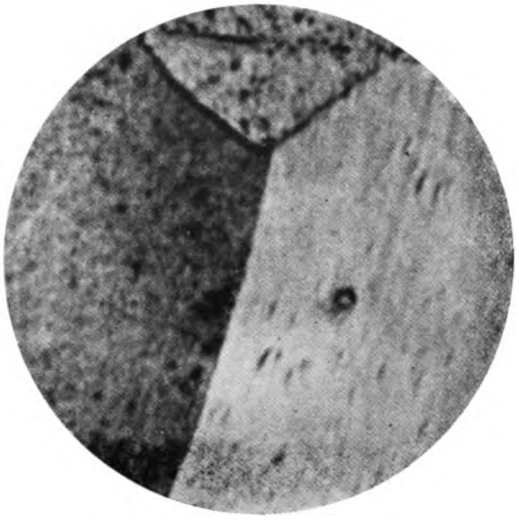


Abb. 27. $v = 2500$. Zeigt die Homogenität von β oberhalb 470° C (Carpenter und Edwards).

In dem Meinungsaustausch[63]), der sich in England an diese Arbeit von Carpenter-Edwards anschloß, kommt zum Ausdruck, daß die veröffentlichten Photographien des Feingefüges (Abb. 25—27) nicht als ein Beweis für den Zerfall des β-Mischkristalls in α und γ angesehen werden könnten. Die scheinbare Heterogenität könne durch das Ätzmittel hervorgerufen sein, eine Tatsache, die in vielen Fällen, besonders bei derartig starken Vergrößerungen, zu beobachten sei. Die beobachtete Konstanz der Umwandlungstemperatur sei gleichfalls kein Beweis dafür, daß eine polymorphe Umwandlung auszuschließen sei. Einmal könnten die zu erwartenden Temperaturunterschiede sehr klein sein, zum anderen sei auch der in Abb. 28 angegebene Verlauf der Gleichgewichtskurven möglich [C. H. Desch[63])]. Ein weiterer Grund, der den eutektoiden Zerfall unwahrscheinlich mache, sei der, daß selbst nach einer Glühdauer von drei Wochen keine stärkere Koagulation der Zerfallsprodukte eingetreten sei.

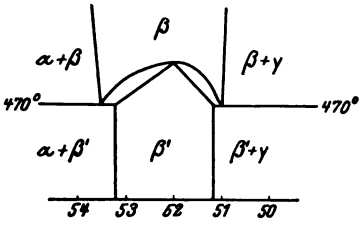


Abb. 28. Hypothetische Deutung der thermischen Effekte bei 470° nach Desch (1911).

Um dieser Kritik zu begegnen, unternahm Carpenter[14]) weitere Versuche. Drei Legierungen mit den in der Tabelle 30 angegebenen Zusammensetzungen wurden in einem Thermostaten, dessen Heizflüssigkeit siedender Schwefel war (Kp. 445°), geglüht und von Zeit zu Zeit mikroskopisch untersucht. Die Probestücke waren unter etwas vermindertem Druck in Glasröhren eingeschmolzen.

Tabelle 30.

Leg.-Nr.	Gew.-% Cu	Gew. % Zn
1	52,12	47,85
2	54,20	45,77
3	50,35	49,61

Die Legierung Nr. 1 bestand aus reinem β („scheinbarem“ β nach Carpenter), und die Legierungen Nr. 2 und 3 enthielten geringe Anteile an der α- bzw. γ-Kristallart. Diese Spuren der fremden Kristallarten sollten nach Ansicht Carpenters eine Keimwirkung auf die zu koagulierenden α- bzw. γ-Teilchen ausüben und so einen beschleunigten und deutlicher sichtbaren Zerfall des β-Mischkristalls bewirken.

Die Legierung Nr. 1 zeigte selbst nach sechswöchigem Anlassen keine, bei schwächeren Vergrößerungen sichtbare Aufspaltung. In den Legierungen 2 und 3 spielten sich jedoch durch-

Digitized by Google

greifende Veränderungen ab, die aus den Abb. 29—41 hervorgehen*). Als Ätzmittel wurden $FeCl_3$ + HCl und eine 25proz. Ammoniaklösung + Wasserstoffsuperoxyd verwendet. Welches von beiden Ätzmitteln in den einzelnen Fällen genommen wurde, ist nicht angegeben.

Zu den Lichtbildern (Abb. 29—41) bemerkt Carpenter im einzelnen folgendes: Abb. 29 zeigt große β-Polyeder, an deren Korngrenzen sich kleine, hellere α-Teilchen befinden (Aus-

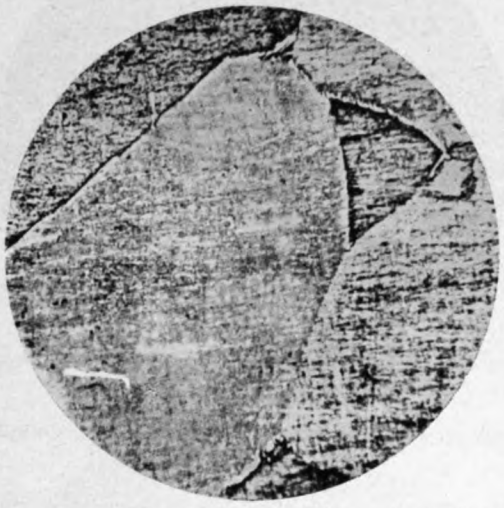


Abb. 29. $v = 150$. 54,20% Cu, gegossen. Große Körner von scheinbarem β mit dünnen, hellen α-Säumen, hauptsächlich im oberen Teil des Bildes (Carpenter).

Abb. 30. $v = 400$. 54,20% Cu, drei Tage bei 420—430° geglüht. Zerfall von β in lamellares Eutektoid (α + γ). Die Struktur ist typisch perlitisch (Carpenter).

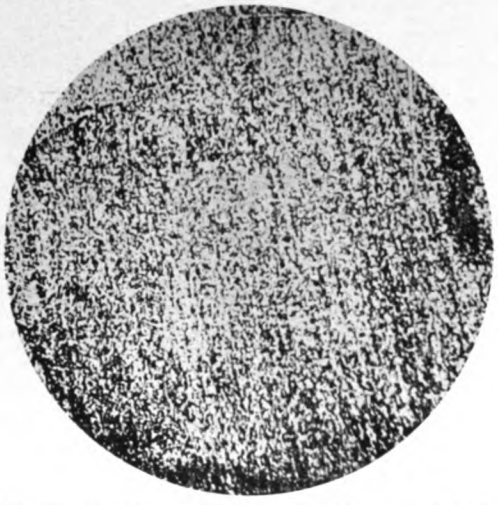


Abb. 31. $v = 150$. 54,20% Cu, drei Tage bei 420—430° geglüht (Carpenter).

Abb. 32. $v = 150$. 54,20% Cu. Feingefüge eines anderen Stückes nach zehntägigem Glühen bei 445°. α-Kristalle (weiß) kristallisieren aus den Körnern des scheinbaren β (Carpenter).

gangslegierung). Nach dreitägigem Glühen (Abb. 30, Vergr. 400×!) zeigte sich, daß in wenigen Kristalliten eine „typisch eutektoide Umwandlung" eingetreten war, während andere gänzlich unverändert erschienen. Die Mehrzahl der β-Kristallite wies eine körnige Struktur auf, wie sie Abb. 31 wiedergibt, in der „eine sehr große Zahl weißer Flecken auf dunklem Grunde erscheinen".

*) Die Lichtbilder nebst Beschreibung sind der Carpenterschen Arbeit entnommen.

Digitized by Google

„Diese weißen Flecken sind (nach Carpenter) die α-Kristalle, die aus dem ($\alpha + \gamma$)-Eutektoid auskristallisieren." Abb. 32 entspricht dem Feingefüge eines anderen Stückes nach zehntägigem Glühen bei 445°. Die Abb. 33, 34 und 35 zeigen das Gefüge nach einer Glühdauer

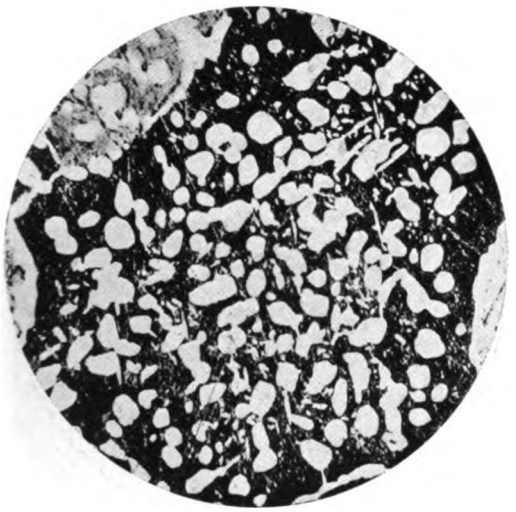


Abb. 33. $v = 150$. 54,20% Cu. Zeigt das Zusammenballen von α zu groben Kristallen nach dreiwöchiger Glühung bei 445° (Carpenter).

Abb. 34. $v = 150$. 54,20% Cu. Weiteres Zusammenballen der α-Kristalle (weiß) nach fünfwöchiger Glühung bei 445° (Carpenter).

von 3, 5 und 8 Wochen bei derselben Temperatur. Die Abbildungen beweisen nach Carpenter das fortschreitende Zusammenballen der α-Teile zu großen Kristallen. Wurde das Probestück (Abb. 35) anschließend 24 Stunden bei 700° geglüht und langsam erkalten gelassen, so bestand es wieder aus β-Kristalliten.

Die Versuchsreihe, die mit der Legierung Nr. 3 ausgeführt wurde, führte zu ähnlichen Ergebnissen: (Abb. 36—41)

a) „Die Auskristallisation von γ geht jedoch langsamer vor sich als die von α. Kristallite, die einen lamellaren eutektoiden Zerfall erleiden, wurden nicht beobachtet."

b) Von Abb. 39 ab erscheint die γ-Kristallart durch das Ätzen dunkel gefärbt. Diese Umkehrung der Ätzeigenschaften hält Carpenter für eine Bestätigung seiner Ansicht, da das Verhalten eines Gemenges von „β"- und γ-Kristallen dem Ätzmittel gegenüber notwendigerweise ein anderes sein müsse als eines Gemenges aus α- und γ-Kristallen*). Abb. 38 zeigt diesen Übergang zur Dunkelfärbung der γ-Kristallart. Carpenter schließt aus seinen Versuchen:

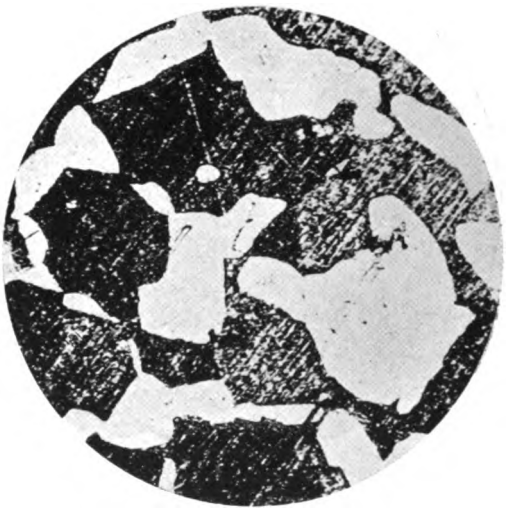


Abb. 35. $v = 150$. 54,20% Cu. Nach achtwöchigem Glühen bei 445°. Zeigt die annähernde Beendigung des Zerfalls. α = weiß, γ = dunkel (Carpenter).

c) „Beim Abkühlen zerfällt der β-Mischkristall bei 470° in eine sehr innige Mischung winziger α- und γ-Teilchen."

*) G. Masing[80]) hat darauf hingewiesen, daß diese Schlußfolgerung unzutreffend ist, da die Färbung der Bestandteile in einem ($\beta + \gamma$)-Gemenge bei der Ätzung mit $FeCl_3$ + HCl in hohem Maße von der Konzentration des Ätzmittels und von den Ätzbedingungen abhängt, was auch wir bestätigen konnten.

Digitized by Google

d) „Die Tatsache, daß das reine Eutektoid selbst nach sechswöchigem Glühen 15° unterhalb der Zerfallstemperatur nicht die geringsten Anzeichen eines Zusammenballens zeigt, beweist, wie innig die „molekulare" Mischung der α- und γ-Teile ist."

e) „Die α- und γ-Kerne im „scheinbaren" β sind nicht kristallin, sondern amorph."

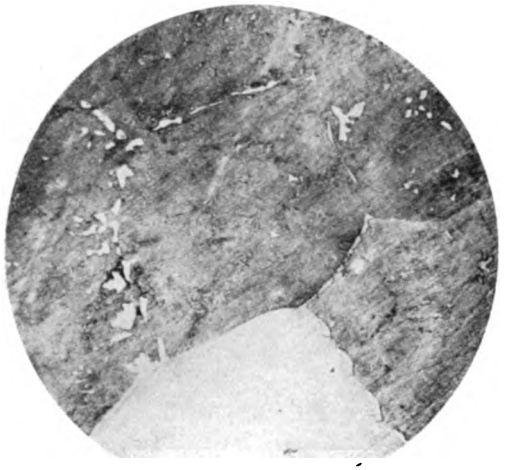


Abb. 36. $v = 150$. 50,35% Cu, gegossen. Große Körner von scheinbarem β mit γ-Einsprenglingen (Carpenter).

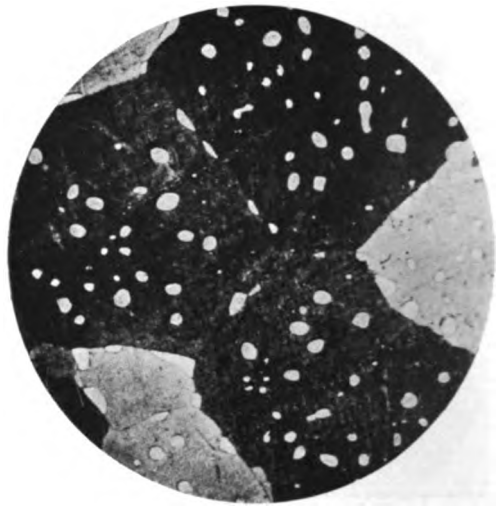


Abb. 37. $v = 150$. 50,35% Cu, nach zehntägiger Glühung bei 445°. Auskristallisation von hellen γ-Kristallen aus scheinbarem β (Carpenter).

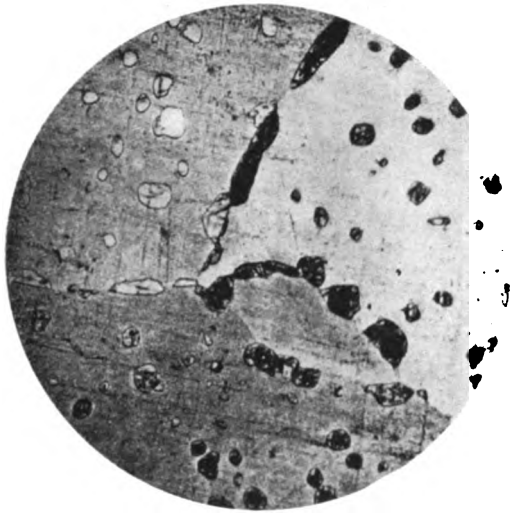


Abb. 38. $v = 150$. 50,35% Cu, nach dreiwöchiger Glühung bei 445°. Die γ-Kristalle erscheinen hell, gesprenkelt und dunkel in einer Grundmasse von scheinbarem β, (Carpenter).

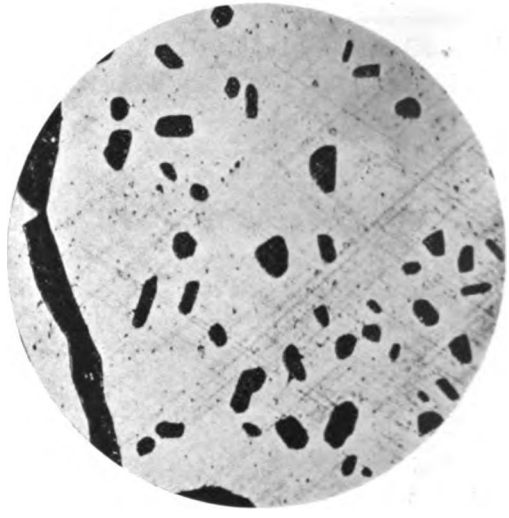


Abb. 39. $v = 150$. 50,35% Cu, nach fünfwöchiger Glühung bei 445°; γ = dunkel (Carpenter).

f) Wegen der strukturellen Stabilität des „scheinbaren" β kann man dasselbe praktisch für einen Konstituenten halten, solange es bei Raumtemperatur verweilt.

Durch diese Arbeit schien tatsächlich der Beweis für einen Zerfall des β-Mischkristalls in ein Eutektoid ($\alpha + \gamma$) erbracht zu sein, und das Schaubild von Carpenter (Abb. 9) fand daher weite Annahme, trotzdem es nicht an Einwänden[64]) fehlte.

Im folgenden soll versucht werden, darzutun, daß die von Carpenter veröffentlichten Photographien des Feingefüges (Abb. 29—41) seine Auffassung nicht bestätigen.

Digitized by Google

Bestimmt man die Flächenanteile (durch Auszählen oder Auswägen von Millimeterpapier) der von Carpenter als α und γ angesprochenen Kristallarten in Abb. 35 (Legierung 2 mit 54,2% Cu nach achtwöchiger Glühung bei 445°), so erhält man 59 Flächenprozente γ. Nach Carpenters Schaubild müßte diese Legierung etwa 40 Flächenprozente γ haben, wenn man annimmt, daß die genannte Wärmebehandlung zum Gleichgewichtszustand geführt hat*). Da eine Verwechslung der α- und γ-Kristallarten völlig unmöglich erscheint, so steht diese Tatsache von vornherein mit Carpenters Annahme in Widerspruch. Die Legierung mit 50,35% Cu hat nach neunwöchiger Glühdauer (Abb. 41) 40 Flächenprozente γ und sollte nach Carpenters Diagramm 57 Flächenprozente haben. Es ergibt sich somit die widersinnige Tatsache, daß nach gleicher Wärmebehandlung die kupferreiche Legierung eine größere Menge an der

Abb. 40. $v = 150$. 50,35% Cu, nach siebenwöchiger Glühung bei 445° (Carpenter).

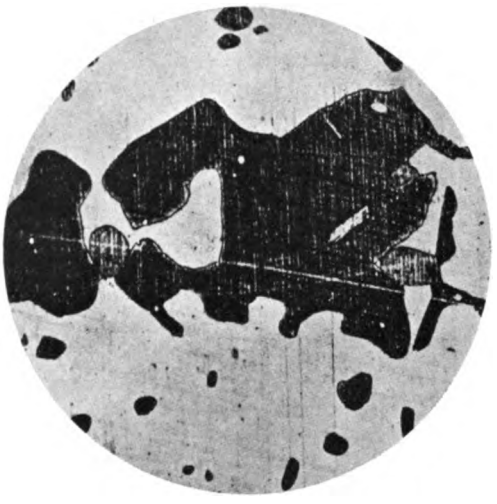


Abb. 41. $v = 150$. 50,35% Cu, nach neunwöchiger Glühung bei 445°. γ = dunkel, α = hell (Carpenter).

γ-Kristallart hat als die kupferärmere. Bei der Abb. 40 (mit 30 Flächenprozenten γ) würde das Mißverhältnis noch größer sein. Abgesehen davon, daß die Erklärung Carpenters die Annahme ganz abnormer Eigenschaften (amorphe Phasen, unwahrscheinliche Stabilität von „scheinbarem" β) notwendig macht, folgt hieraus, daß Carpenters Annahme durch die veröffentlichten Schliffbilder keineswegs bewiesen wird. (Erklärungsversuch für seine Ergebnisse s. S. 46.)

In einer dritten Arbeit von Carpenter[15]) wurde zunächst die Annahme, daß die eutektoide Legierung praktisch als stabil anzusehen sei, dadurch bestätigt, daß in einer Legierung mit 52,12% Cu und 47,86% Zn selbst nach 4 Monate langem Glühen bei 445° kein Zerfall nachgewiesen werden konnte. Carpenter erklärt dieses Verhalten damit, daß der Zerfall bei 470° äußerst schnell eintritt, was eine günstige Vorbedingung für die Ausscheidung der Zerfallsprodukte in amorpher (!) Form sei, da die Kräfte für eine Kristallisation nicht zur Auswirkung gelangen könnten. Von dieser Annahme ausgehend, schreckte Carpenter die genannte Legierung mehrere Male nacheinander in flüssiger Luft ab, um dadurch eine Auskristallisation der

*) Für eine $\alpha(\alpha + \beta)$-Grenze von 61% Cu und eine $\gamma(\beta + \gamma)$-Grenze von 41,5% Cu müßte der Anteil an der γ-Kristallart 35 Flächenprozente betragen. Es wird nicht verkannt, daß eine solche Beweisführung nur einen ungefähren Anhalt geben kann, da nicht bekannt ist, ob die von Carpenter veröffentlichten Photographien den tatsächlichen Mengenverhältnissen der Strukturbestandteile entsprechen.

Digitized by Google

Zerfallsbestandteile zu erzwingen. Abb. 42 zeigt das Feingefüge einer Probe nach 6 Abschreckungen in flüssiger Luft. Neben den hellen, regelmäßig begrenzten Kristallen wurden auch noch andere körnige „Zerfallsprodukte" beobachtet, u. a. die in Abb. 43 wiedergegebenen. Ein zehntägiges Glühen bei 420° hatte eine Vergröberung des in Abb. 43 gezeigten körnigen Komplexes zur Folge, während die kleinen weißen Kristalle (Abb. 42) bei dieser Behandlung wieder verschwanden. Durch weiteres wiederholtes Abschrecken in flüssiger Luft und darauffolgendes Glühen bei 420° verschwanden auch die körnigen Ausscheidungen zum größten Teil. Daraus folgt, daß die durch Abschrecken in flüssiger Luft gewonnenen neuen Kristallarten keine stabilen Phasen darstellen und daher auch nicht als Zerfallsprodukte des β-Mischkristalles angesehen werden können. Da die von Carpenter veröffentlichten Photographien (s. als Beispiel Abb. 43)

Abb. 42. $v = 150$. Ausscheidung zahlreicher weißer Kristalle, hauptsächlich von kubischer oder oktaedrischer Gestalt, aus der β-Kristallart durch wiederholtes Abschrecken in flüssiger Luft (Carpenter).

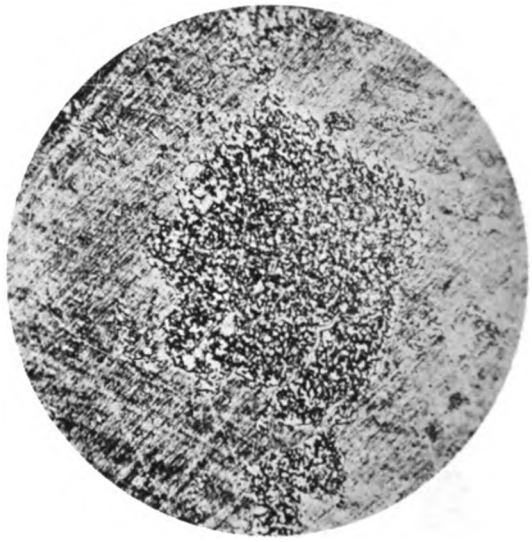


Abb. 43. $v = 150$. Zeigt die Aufspaltung in einen körnigen Komplex (Carpenter).

auch keine andere einwandfreie Deutung zulassen und Carpenter selbst die Frage nach der Entstehung dieser Kristalle unbeantwortet läßt, so erübrigt sich ein näheres Eingehen auf die weiteren Versuche, die in dieser Arbeit beschrieben werden*).

1914 haben R. J. Dunn und O. F. Hudson[65]) durch Dauerglühungen (bis 11 Wochen) die Veränderung des Feingefüges einer reinen Cu-Zn-Legierung mit 55,4% Cu in der gleichen Weise wie Carpenter mikroskopisch verfolgt. Das geschmiedete Ausgangsmaterial bestand aus reinen β-Kristalliten, stellte also, wie wir heute wissen, eine übersättigte feste Lösung dar. Nach höchstens dreitägigem Glühen bei 445° war die Entmischung (Ausscheidung der α-Kristalle) vollendet und das Phasengleichgewicht erreicht. Längeres Glühen hatte dann nur ein durch Diffusion bedingtes Zusammenballen der ursprünglich kleinen α-Kristalle zu groben Kristallen zur Folge.

In demselben Jahre veröffentlichte Hudson[66]) einen weiteren wichtigen Beitrag, der die Unhaltbarkeit der Carpenterschen Deutung des thermischen Effektes bei 460—470° bewies. Um zu zeigen, daß die β-Kristallart unterhalb 460° beständig ist, wurde eine Schmelze mit 40% Cu (γ) auf einen gerade erstarrten Kupferregulus gegossen. Nach Abb. 44, Nr. 1, hatte sich dabei an der Begrenzungsfläche zwischen Kupfer und γ-Mischkristall eine Zone von der

*) Auf eine vierte Arbeit von Carpenter[16]) wird weiter unten (S. 54) kurz eingegangen werden.

Digitized by Google

β-Kristallart gebildet, die von ($\alpha + \beta$)- und ($\beta + \gamma$)-Zonen eingesäumt war. Durch Glühen eines Probestückes aus dieser Diffusionszone unterhalb 460° (435°) nahm die Menge der β-

Nr. 1. Nr. 2. Nr. 3.

Abb. 44. Inhomogene Messinglegierung (nach Hudson). (Etwa 1/3 Größe des Originals.) Nr. 1. Unbehandelt. $v = 20$. Nr. 2. 12 Tage bei 435° geglüht. $v = 20$. Nr. 3. 32 Tage bei 435° geglüht. $v = 20$.

Kristallart zu (Abb. 44, Nr. 2 und 3). Ein besserer Beweis für die Stabilität der β-Kristallart dürfte kaum erbracht werden können als dadurch, daß diese Kristallart unterhalb 460° entsteht. Wie aus der Abb. 44 weiter hervorgeht, hat in der β-Zone eine Umkristallisation stattgefunden: die ursprünglich großen β-Kristalle (Nr. 1) sind durch das Glühen in zahlreiche kleine (Nr. 2) aufgespalten worden, eine Beobachtung, die auch schon Carpenter[67]) gemacht hatte*). Andere Diffusionsversuche (Kupferstab und 70 : 30 Messing in geschmolzenem Zink unter 450° u. a.) bestätigten gleichfalls die Bildung von β unterhalb von 460°.

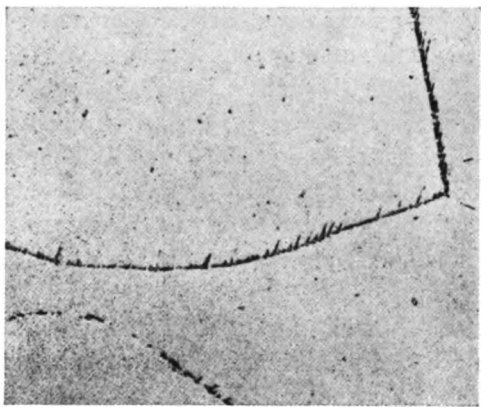


Abb. 45. NH_3-Ätzung. $v = 100$. 55,4% Cu. Gegossen (Hudson).

Aus seinen Versuchen folgert Hudson, daß der β-Mischkristall bei 460° eine polymorphe Umwandlung $\beta \rightleftarrows \beta_1$ durchmacht; er schließt sich somit dem hypothetischen Schaubild von Desch

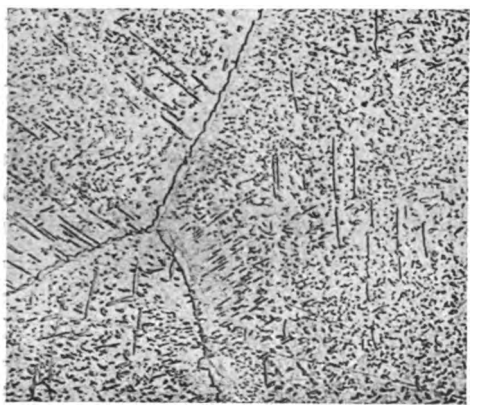


Abb. 46. NH_3-Ätzung. $v = 100$. 55,4% Cu. 2 Stunden bei 440° geglüht (Hudson).

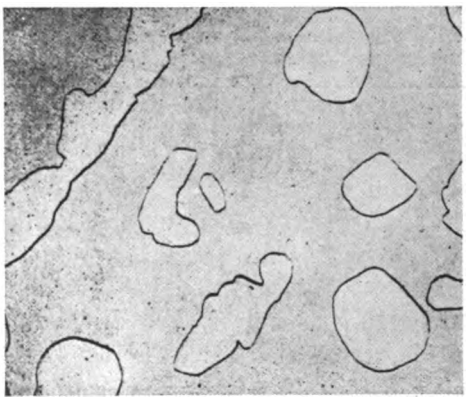


Abb. 47. NH_3-Ätzung. $v = 100$. 55,4% Cu. 8 Wochen bei 440° geglüht (Hudson).

(Abb. 28) an. Schließlich wurden noch von Hudson die auf S. 39—43 beschriebenen Versuche von Carpenter unter denselben Bedingungen mit Legierungen von 55,4% Cu und 50,1% Cu und einer reinen β-Legierung wiederholt. Ein eutektoider Zerfall des β-Mischkristalls konnte nicht festgestellt werden; vielmehr geht aus den veröffentlichten Photographien (Abb. 45—47

*) Siehe Anm. auf Seite 57.

Digitized by Google

für die Legierung mit 55,4% Cu) hervor, daß sich das Phasengleichgewicht schon nach sehr kurzer Zeit einstellt, und daß längeres Glühen nur ein Zusammenballen der anfangs kleinen α- bzw. γ-Kristalle bewirkt. Da eine Legierung mit 55,4% Cu im Gleichgewichtszustand aus β-Kristallen mit Einlagerungen aus α-Kristallen bestehen muß (s. Abb. 23), so folgt aus Abb. 45, daß die Legierung im Ausgangszustand nicht im Gleichgewicht war. Hudson schloß daraus, daß die Legierungen dieser Zusammensetzung stark zu Übersättigung neigen; ebenso wahrscheinlich erscheint es, daß das Gießen einer Abschreckung gleichkam, so daß der β-Zustand nahezu erhalten blieb. (Abb. 45 zeigt, daß die Entmischung an den Korngrenzen begonnen hat.) Ein Glühen bei hinreichend hohen Temperaturen brachte dann in kurzer Zeit (s. Abb. 46) die Entmischung, die nach dem Gleichgewichtsschaubild (Abb. 23) eintreten muß, hervor. Überdies konnte durch Abschrecken von 480—90° bzw. 425° festgestellt werden, daß mit der Umwandlung eine Löslichkeitsänderung von α in β eintritt: Die Löslichkeit von α in β nimmt mit fallender Temperatur ab. Nach achtwöchiger Glühung bei 440° (Abb. 47) war eine bedeutende Vergröberung der α-Kristalle eingetreten.

Hudson war somit zu demselben Endzustand gelangt wie Carpenter, d. h. nach achtwöchigem Glühen kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur befanden sich die beiden Kristallarten in grober Verteilung nebeneinander (vgl. die Abb. 35 und 47). Da es also möglich ist, die Strukturänderungen, die durch das Glühen eintreten, vollkommen nach dem Gleichgewichtsschaubild zu erklären und Carpenters Deutung der Umwandlung als nicht erwiesen gilt, so folgt, daß Carpenter seine Strukturbestandteile nicht richtig gedeutet hat. Vergleicht man außerdem die Abb. 32 und 46 miteinander, so wird die Gleichheit des Vorganges offenbar. Mit der Legierung mit 50,1% Cu gelangte Hudson zu ganz analogen Ergebnissen. Ungeklärt bleibt nur, daß die Strukturbestandteile in Carpenters Abb. 32 in einem Mengenverhältnis stehen, welches nach dem Gleichgewichtsschaubild unmöglich erscheint, während sie in Hudsons Legierung (Abb. 47 mit etwa 25% α) in einem zu erwartenden Verhältnis stehen.

Carpenters thermischer Nachweis der β-Umwandlung konnte von N. Parravano[17]) (1914) bestätigt werden. Aus Tabelle 31 ist jedoch zu entnehmen, daß die Wärmetönung auf den Abkühlungskurven nur bei der Hälfte der untersuchten Legierungen gefunden wurde. Parravano schloß sich der Deutung Carpenters an (Abb. 10).

Tabelle 31. Thermische Daten für die β-Umwandlung nach Parravano.

Gew.-% Cu	° C	Gew.-% Cu	° C
62,92	480	49,54	470
60,48	—	48,90	—
59,23	—	45,20	470
54,45	460	42,51	470
51,89	—	42,04	—

Von besonderer Wichtigkeit ist die thermische Untersuchung der β-Umwandlung von M. Slavinski[34])*) (1914), die dem Zustandsschaubild von P. Saldau und J. Schmidt zugrunde gelegt ist. Aus Abbildung 19 geht hervor, daß die Reaktionstemperatur im $(\alpha + \beta)$-Gebiet bei 450° liegt, im β-Felde von 450° auf 460° ansteigt und im $(\beta + \gamma)$-Gebiet bei dieser Temperatur konstant bleibt. Es ist klar, daß eine solche Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung die Unhaltbarkeit der Carpenterschen Eutektoidtheorie erweist.

W. Broniewski[18]) (1915), dem nur die Arbeiten von Carpenter und Hudson bekannt waren, hat die Umwandlung im β-Mischkristall der Umwandlung einer Verbindung CuZn zugeschrieben (s. S. 9f. und Abb. 11).

M. Oknow[68])*) (1915) hat durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes von geglühten und abgeschreckten Proben einer Legierung mit 43% Cu festgestellt, daß die Umwandlung bei

*) Die Originalarbeit war uns leider nicht zugänglich.

Digitized by Google

470° mit einer Volumenänderung verbunden ist. Mit fallender Temperatur nimmt das spez. Volumen um etwa 0,4% ab.

In einer Arbeit über die Konstitution von Messinglegierungen mit kleinen Zinngehalten erbrachten O. F. Hudson und J. M. Jones[69]) (1915) indirekt den Beweis, daß die β-Kristallart bei Raumtemperatur beständig ist. Trotz längeren Glühens unterhalb 450° konnte festgestellt werden, daß es ternäre homogene Cu-Sn-Zn-Mischungen nach Art und Färbung der β-Mischkristalle gibt, die ihrerseits ein homogenes Existenzgebiet im Zweistoffsystem voraussetzen (s. Abb. 48).

Dem in Abschnitt 1, S. 10 eingehend besprochenen Schaubild von Mathewson-Davidson[19]) (Abb. 12) sind die thermischen Daten über die β-Umwandlung von Hatch (1917) zugrunde gelegt, die hier erwähnt werden mögen (s. Tabelle 32). Die Erhitzungs- und Abkühlungskurven wurden nach dem Differentialverfahren aufgenommen; die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit betrug etwa 10° in der Minute. Aus der Tabelle 32 und der Abb. 12 ist zu ersehen, daß die gleiche Temperatur-Konzentrationsabhängigkeit der β-Umwandlung gefunden wurde wie von Slavinski (s. o.). Die Umwandlungstemperatur ist im $(\alpha+\beta)$-Gebiet im Mittel 465° und steigt im β-Felde um 12° an, um bei 477° (im Mittel) im $(\beta+\gamma)$-Gebiet konstant zu bleiben. Auf Grund mikroskopischer Prüfung schlossen Mathewson-Davidson, daß durch die β-Umwandlung eine schroffe Löslichkeitsabnahme von α in β mit fallender Temperatur stattfindet (Abb. 12) (s. auch Hudson S. 45).

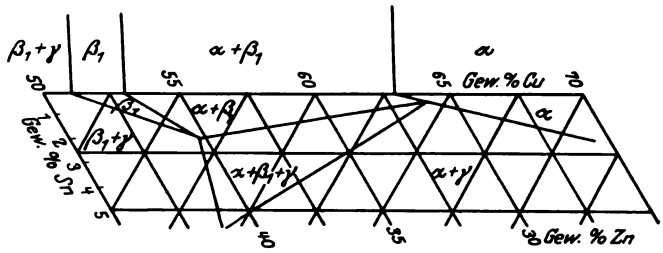


Abb. 48. Zustandsschaubild der Cu-Sn-Zn-Legierungen mit 5% Sn, nach Hudson und Jones (1915).

Tabelle 32. Thermische Daten der β-Umwandlung nach Hatch.

Gew.-% Cu	Beginn der Umwandlung Erhitzung ° C	Höhepunkt der Umwandlung Erhitzung ° C	Beginn der Umwandlung Abkühlung ° C	Höhepunkt der Umwandlung Abkühlung ° C
61,5	463	469	463	459
58,5	462	473	467	457
54,5	463	477	471	455
53,5	469	479	475	463
52,3	471	479	477	467
50,4	475	486	479	469
49,7	475	484	479	470
45,0	475	481	477	471
40,8	—	—	—	467

Die zuerst von M. Oknow (s. o.) festgestellte Volumenveränderung, welche die β-Umwandlung auszeichnet, ist von P. D. Merica und L. W. Schad[70]) (1919) genauer ermittelt worden. Sie bestimmten die lineare thermische Ausdehnung von zwei reinen Messinglegierungen mit 64,6% Cu (α) und 55,5% Cu ($\alpha+\beta$). Während die Ausdehnungskurve der α-Legierung zwischen 20 und 600° einen völlig kontinuierlichen Verlauf aufweist, zeigt die Kurve der $(\alpha+\beta)$-Legierung eine Diskontinuität. Bei etwa 300° beginnt die Ausdehnung pro Grad immer mehr anzuwachsen und erreicht bei etwa 455° ihren Höhepunkt. Bei dieser Temperatur befindet

Digitized by Google

sich ein deutlicher Knick; oberhalb 455° verläuft die Ausdehnungs-Temperaturkurve wieder kontinuierlich und parallel der Kurve der α-Legierung. Die mittlere Ausdehnungszahl für die einzelnen Temperaturintervalle ändert sich entsprechend.

Im folgenden Jahre (1920) hat P. Braesco[71]) diese Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung bestätigt. Braesco, der von der eutektoiden Natur der β-Umwandlung überzeugt war, untersuchte das dilatometrische Verhalten von Legierungen mit 72, 58, 56, 54, 52 und 41% Cu. Die Kurve für das 72er Messing (α) zeigt keine Unregelmäßigkeit. Eine deutliche Richtungsänderung zeigt dagegen die veröffentlichte Kurve der Legierung mit 56% Cu (α + β), und zwar ist der Kurventypus derselbe wie der von Merica-Schad (S. 47) gefundene. „Von etwa 350° wird der Anstieg immer schneller, und die Kurve hat bei 460—465° einen Inflexionspunkt, der beim Erkalten bei etwa 440° liegt." Die Kurven für die übrigen untersuchten Legierungen ähneln nach Braescos Angabe dieser Kurve sehr, nur die Legierung mit 58% Cu zeigt eine viel schwächere Richtungsänderung, so daß die Bestimmung des Knickpunktes schwer ist. Um die β-Umwandlung mit anderen bekannten Umwandlungen zu vergleichen, untersuchte Braesco u. a. die thermische Ausdehnung einer Cu-Sn-Legierung mit 25% Sn. Die Ausdehnungskurve dieser Legierung zeigt im Gegensatz zu den gefundenen Kurven der Cu-Zn-Legierungen einen schroffen Abfall der Ausdehnung bei etwa 520°, die Schrumpfungskurve einen entsprechenden Anstieg bei etwa 500°. Da bei der Cu-Sn-Legierung bei 520° ganz sicher eine eutektoide Reaktion vorliegt, so vermutet Braesco wegen des davon abweichenden Verhaltens der Cu-Zn-Legierungen, daß sich in ihnen die eutektoide Reaktion $\beta \rightleftarrows (\alpha + \gamma)$ viel langsamer vollziehe.

Zu einer Bestätigung der Diffusionsergebnisse von Hudson (s. S. 45) gelangte H. Weiss[72]) (1920) bei Diffusionsversuchen von Kupfer und Zink ineinander bei 400°. Nach zweitägiger Glühung hatte sich eine feine Zone der β-Kristallart gebildet, die daran erkannt wurde, daß ein Parallelversuch mit (α + β)-Messing und Zink angestellt wurde. „Der β-Bestandteil wird nach diesen Erfahrungen kein Eutektoid sein, das nicht unter dem Mikroskop aufzulösen ist, sondern ein Bestandteil von der gleichen Natur wie die γ- oder ε-Kristallarten."

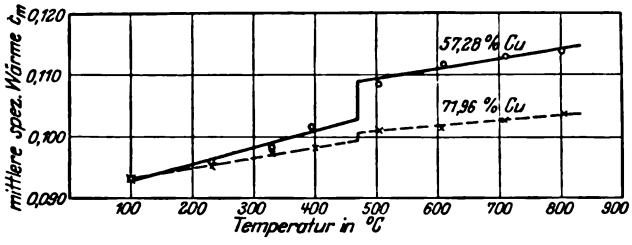


Abb. 49. Mittlere spezifische Wärme bei hohen Temperaturen von Kupfer-Zinklegierungen mit etwa 72 und 57% Cu nach Doerinckel-Werner (1921).

F. Doerinckel und M. Werner[73]) (1921) haben die spezifische Wärme einiger technischer Cu-Zn-Legierungen mit etwa 85, 72, 67, 63 und 58% Cu bei höheren Temperaturen bestimmt. In den Kurven der mittleren spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur von ungeglühten Legierungen (mit Ausnahme der 85er Legierung) treten zwischen 400° und 500° Unstetigkeiten auf. Abb. 49 gibt diese Kurve für die Legierung mit 58% Cu wieder. Die Verfasser, welche diese sprungartige Änderung mit der β-Umwandlung in Zusammenhang bringen, glauben, daß eine solche diskontinuierliche Änderung auch bei dem 72er Messing (α-Messing) vorliegt, doch scheint eine solche Annahme allein auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht frei von Willkür zu sein (s. Abb. 49). Man könnte durch die ermittelten Punkte ebensowohl eine kontinuierliche Kurve ziehen. Die spezifische Wärme von geglühten Legierungen stellte sich als eine lineare Funktion der Temperatur dar. (?)

Digitized by Google

Um die Natur der Umwandlung im β-Mischkristall weiter aufzuklären, als es bis dahin Carpenter und Hudson gelungen war, unternahm T. Matsuda[22]) (1922) eine umfangreiche Arbeit. Während die meisten Forscher sich darauf beschränkt hatten, die Umwandlung nur festzustellen, untersuchte Matsuda an einer Reihe von Legierungen die Änderungen einiger physikalischer und mechanischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und stellte zum Vergleich ganz entsprechende Untersuchungen an Kupfer-Zinn- und Kupfer-Aluminiumlegierungen an.

Die von Slavinsky und Hatch gefundene Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung wurde erneut bestätigt. Abb. 50 zeigt die von Matsuda aus Differential-Abkühlungskurven ermittelten Umwandlungstemperaturen (Nach Matsuda: Temperaturen des Beginns bzw. des Endes der Umwandlung.) Er selbst berücksichtigt die Temperaturunterschiede merkwürdigerweise nicht und zeichnet eine Horizontale bei 460°. Nimmt man nach Matsuda als Maß für die Größe der Umwandlung das Produkt aus Galvanometerablenkung und Temperaturintervall der Umwandlung, so sieht man, daß die Größe der Umwandlung der Menge der β-Kristallart proportional ist.

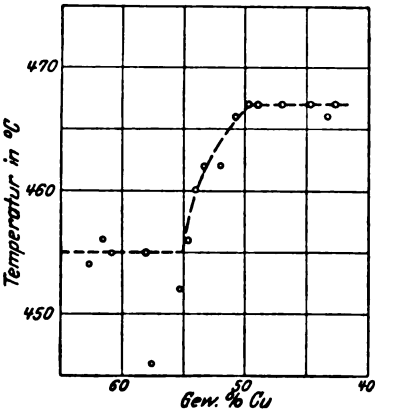


Abb. 50. Temperaturen der β-Umwandlung nach T. Matsuda (1922).

Die mikroskopische Prüfung von Legierungen, die sich um 1% Cu unterschieden, 30 Minuten bei 700° geglüht, dann langsam auf 500° bzw. 450° und 400° abgekühlt und bei diesen Temperaturen abgeschreckt worden waren, ergab folgendes: In Legierungen aus reinem β konnte keine Änderung des Feingefüges beobachtet werden. Die $(\alpha + \beta)$-Legierungen enthalten um so mehr α-Kristalle, je tiefer sie abgeschreckt werden (s. Hudson S. 45), und die $(\beta + \gamma)$-Legierungen machen eine zwar kleine, jedoch deutlich nachweisbare Löslichkeitsänderung durch.

Abb. 51 gibt die Messungen der thermischen Ausdehnung wieder. Der Kurventypus entspricht dem von Merica-Schad (S. 47) und Braesco (S. 48) gefundenen. Die beschleunigte Ausdehnung beginnt bei etwa 300—350°, endigt jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen der genannten Forscher bei durchweg höheren Temperaturen (bei etwa 510°). Diese Abweichung ist wohl auf eine verhältnismäßig schnelle Erhitzung und Abkühlung bei Matsuda zurückzuführen. Bei hinreichender Verminderung der Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit kamen nämlich Ausdehnungs- und Schrumpfungskurve zur Deckung und die Temperatur der höchsten Ausdehnung pro Grad lag bei etwa 470°.

Die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Widerstandes sind in Abb. 52 dargestellt. Die Widerstandsänderung ist der Längenänderung sehr ähnlich; sie verläuft in den meisten Fällen reversibel. Der gezeichnete flache Verlauf der Kurven erlaubt es jedoch nicht, die Inflexionspunkte mit Genauigkeit zu bestimmen. Matsuda hat gleichfalls den spezifischen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur (28°) gemessen. Zu diesem Zweck wurden Stäbe verwendet, die 2 Stunden bei 400° geglüht und langsam erkaltet waren. Abb. 53 gibt die Widerstands-Konzentrationskurve wieder. Hier soll darüber nur gesagt werden, daß, wenn die Legierungen zwischen 61 und 41% Cu tatsächlich aus einem Gemenge von α- und γ-Kristallen beständen, sich der Widerstand in diesem Gebiet linear ändern müßte.

Vergleicht man beispielsweise die Widerstands-Temperaturkurven der Kupfer-Zinklegierungen (Abb. 52) mit denjenigen von Kupfer-Zinnlegierungen (Abb. 54), so fällt folgendes auf.

Digitized by Google

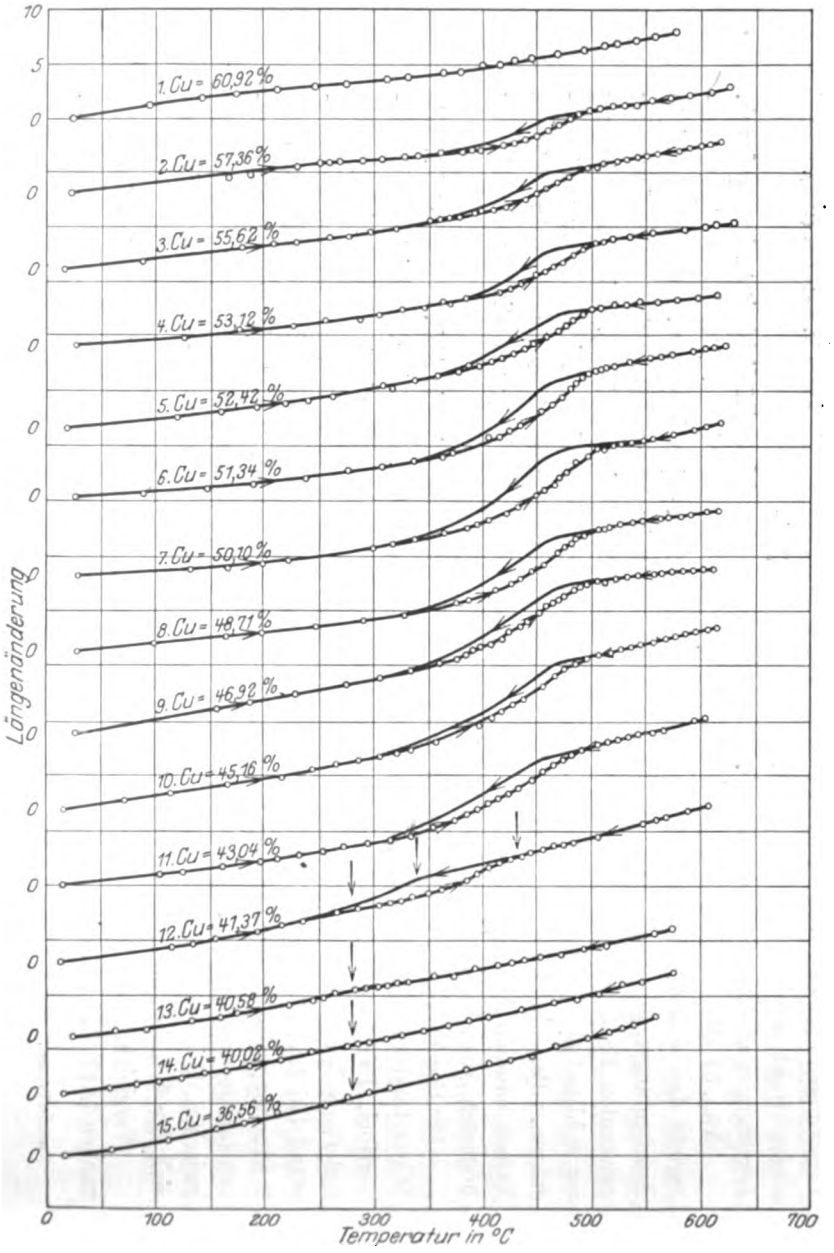


Abb. 51. Thermische Ausdehnung von Cu-Zn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).

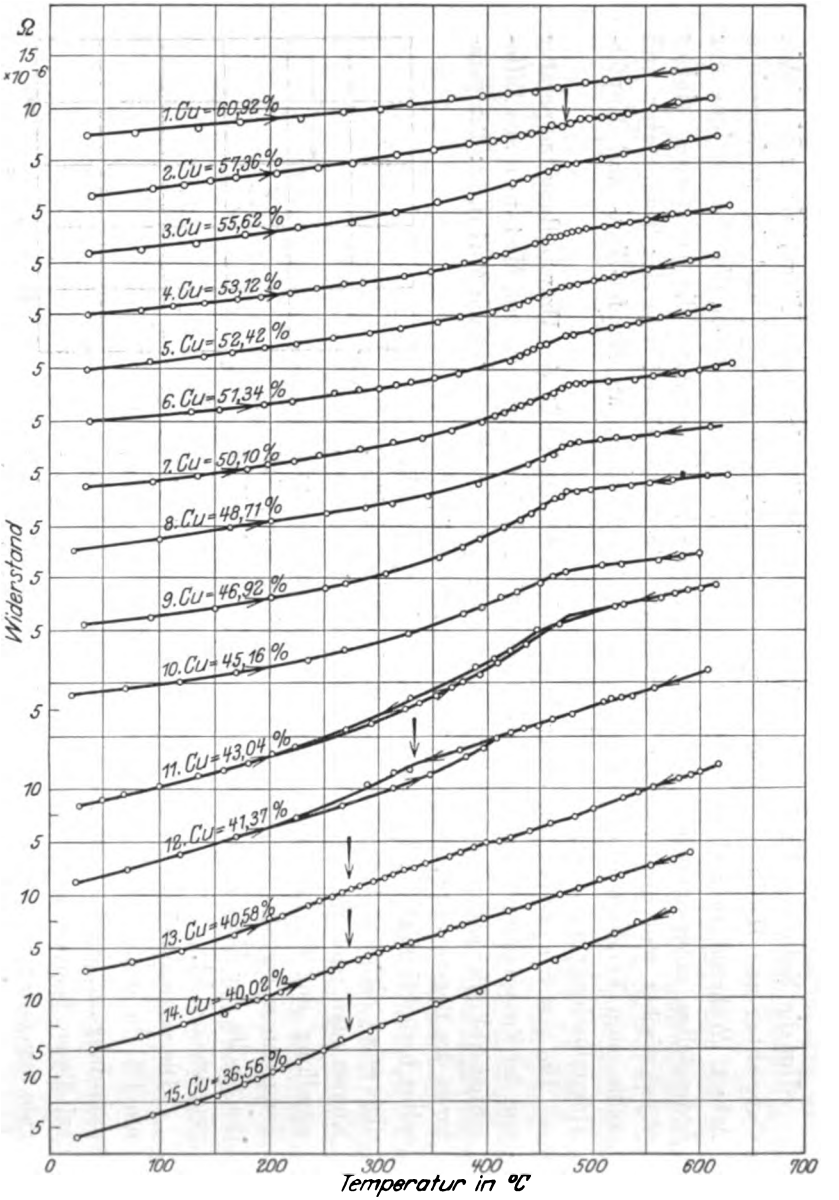


Abb. 52. Elektr. Widerstands-Temperaturkurven von Cu-Zn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).

Digitized by Google

Während in den Messinglegierungen die Widerstandsänderung eine fortschreitende ist, findet in den Bronzelegierungen eine sprungartige Widerstandsänderung statt*). Die Natur der Umwandlung ist also in den beiden Systemen eine grundsätzlich verschiedene. Da nun die Cu-Sn-Legierungen mit 84—68% Cu bei etwa 520° ganz sicher eine eutektoide Umwandlung durchmachen, kann in den Cu-Zn-Legierungen eine solche Reaktion nicht stattfinden.

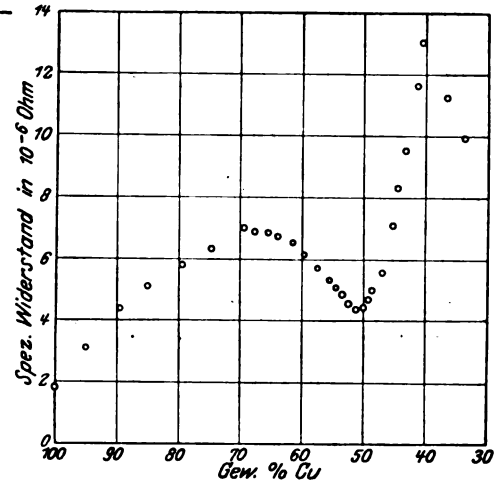
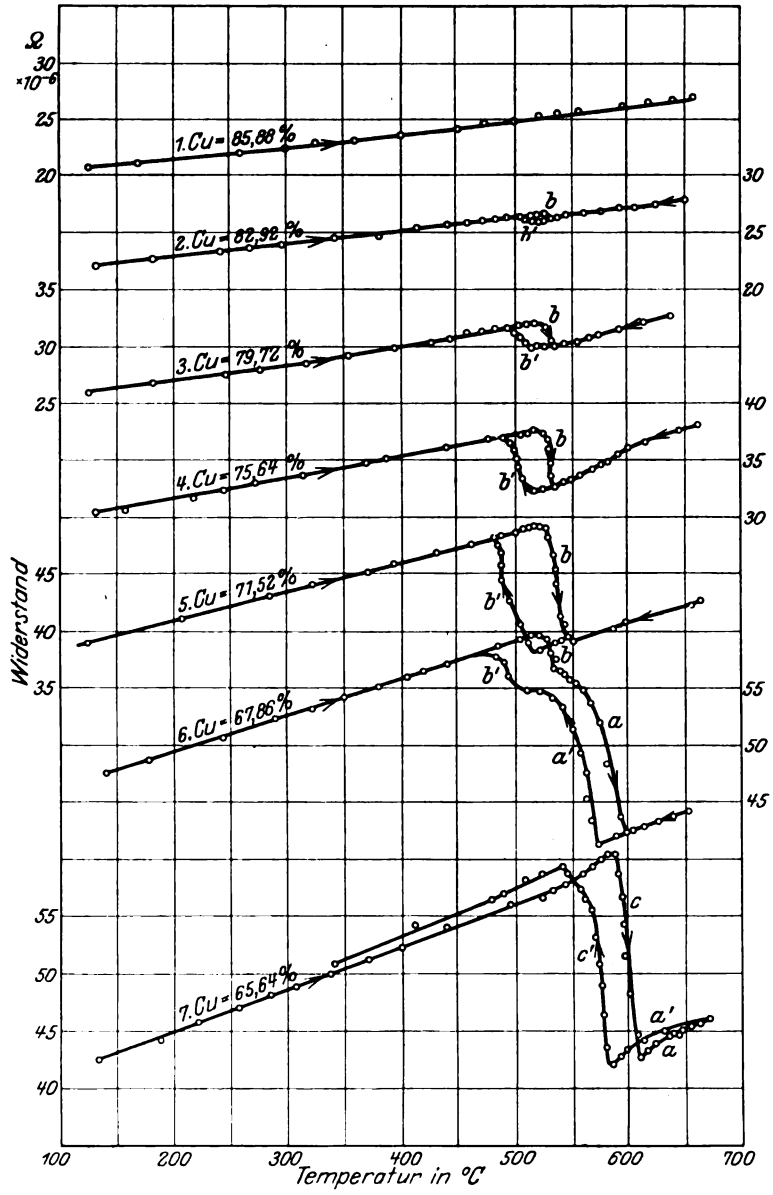


Abb. 53. Spez. elektr. Widerstand bei 28° von Cu-Zn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).

Bei hinreichend kleiner Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit würde die Widerstandsänderung bei den Cu-Sn-Legierungen (Abbildung 54) bei „vollkommen" konstanter Temperatur erfolgen. Die eutektoide Reaktion in den Cu-Sn-Legierungen ist also eine Funktion der Zeit, mit anderen Worten, die Umwandlung würde bei konstanter Temperatur stattfinden, wenn der Änderung eine genügend große Zeit gegeben würde. Demgegenüber konnte Matsuda zeigen, daß die Umwandlung im β (Cu-Zn)-Mischkristall nur eine Funktion der Temperatur ist, nicht aber von der Zeit der Erhitzung bzw. Abkühlung abhängt.

Matsuda maß nämlich die Ausdehnung**) einer Le-



*) In diesem Zusammenhang ist es ohne Bedeutung, ob bei Temperaturerhöhung Widerstandsabnahme oder -zunahme eintritt.

**) Die Ausdehnung verläuft nach Abb. 51 in derselben Abhängigkeit von der Temperatur wie der Widerstand (Abb. 52).

Abb. 54. Elektr. Widerstands-Temperaturkurven von Cu-Sn-Legierungen nach T. Matsuda (1922).

Digitized by Google

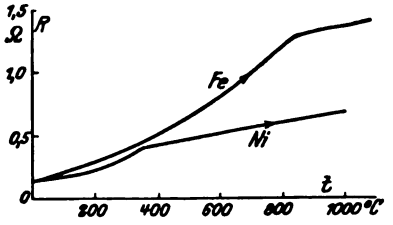


Abb. 55. Änderung des elektr. Widerstandes mit der Temperatur von Eisen und Nickel nach K. Honda und Y. Ogura (1914).

gierung mit 51,34% Cu und hielt dabei die Temperatur bei 405°, 450° und 470° bis zu einer Stunde konstant. Dabei traten keine Längenänderungen ein.

Aus den vorliegenden Tatsachen zieht Matsuda die folgenden Schlüsse: „In der $A_2(\alpha \rightleftarrows \beta)$-Umwandlung des Eisens hat K. Honda[74]) (1913, 1915) mit Hilfe magnetischer Untersuchungen eine der β(Cu-Zn)-Umwandlung analoge Umwandlung festgestellt. Die Natur der besagten Umwandlung [β(CuZn)-Umwandlung] muß daher (!) identisch mit der A_2-Umwandlung im Eisen sein. Die Umwandlung kann keine Phasenumwandlung sein, sondern besteht in der Änderung von Atomenergie[75]). Diese Ansicht wird ebenfalls durch die Tatsache gestützt, daß die Längenänderung und die Änderung des elektrischen Widerstandes, welche die Umwandlung begleiten, den entsprechenden Änderungen, welche die A_2-Umwandlung im Eisen begleiten, sehr ähnlich sind“[76–78]). Um den Charakter der allmählichen Änderung des elektrischen Widerstandes bei reinem Eisen und Nickel zu zeigen, sind in Abb. 55 die einer Arbeit von K. Honda und Y. Ogura[77]) (1914) entnommenen Widerstands-Temperaturkurven wiedergegeben.

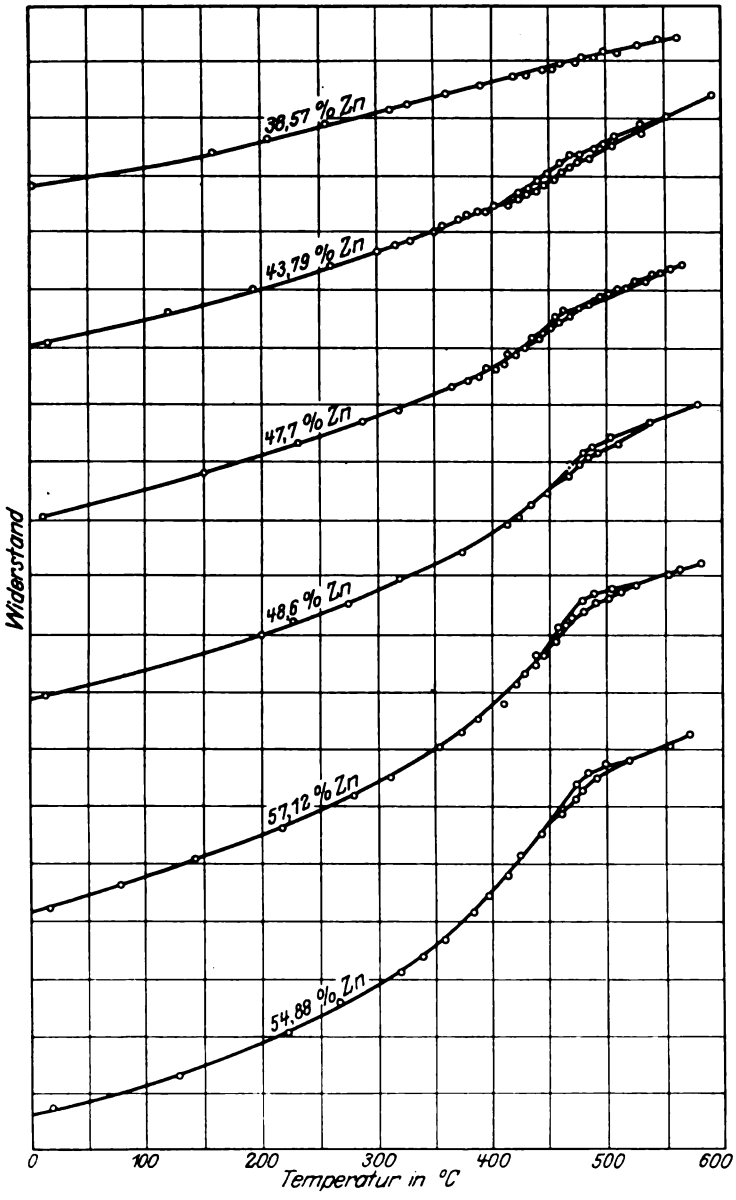


Abb. 56. Änderung des elektr. Widerstandes mit der Temperatur von Messinglegierungen nach H. Imai (1922).

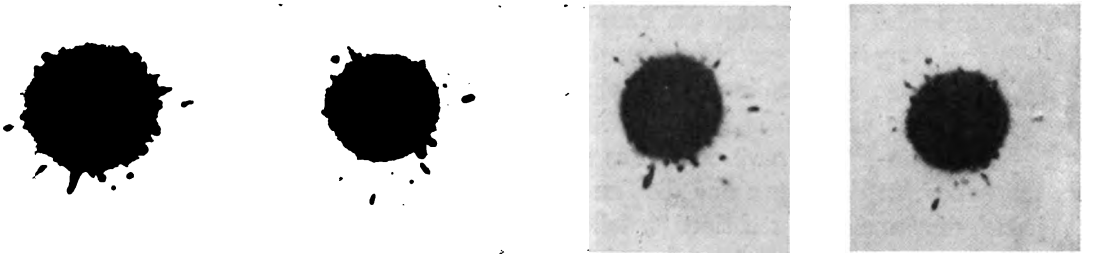
Inwieweit es berechtigt ist, aus der Analogie der Gestalt der Eigenschafts-Temperaturkurven des reinen Eisens und der β(Cu-Zn)-Legierungen auf eine Analogie der Umwandlungsvorgänge zu schließen, muß dahingestellt bleiben, zumal die Ansichten über die Natur der A_2-Umwandlung des Eisens noch auseinandergehen. Höchst-

Digitized by Google

wahrscheinlich jedoch hängen die bei der $A_2(\alpha \rightleftarrows \beta)$-Umwandlung beobachteten Eigenschaftsänderungen lediglich mit der magnetischen Umwandlung zusammen*).

Um die Wirkung der Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften festzustellen, machte Matsuda u. a. folgende Parallelversuche mit Cu-Zn- und Cu-Sn-Legierungen. Probestäbe von Messing- und Bronzelegierungen wurden, nachdem sie ausgeglüht und langsam im Ofen erkaltet waren, 30 Minuten bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur geglüht und in Wasser abgeschreckt. Die Ergebnisse der Zerreißversuche waren sehr voneinander verschieden. Während sich bei den Cu-Sn-Legierungen ein Abschrecken von Temperaturen oberhalb der Umwandlung (520°) durch ein starkes diskontinuierliches Ansteigen der Bruchfestigkeit bemerkbar macht, hat bei den Cu-Zn-Legierungen ein Abschrecken oberhalb oder unterhalb der Umwandlungstemperatur gar keinen Einfluß auf die Bruchfestigkeit.

Eine von H. Imai[21]) (1922) kurz darauf veröffentlichte Arbeit bringt gegenüber derjenigen



Bei Zimmertemperatur. Bei 400 ° C. Bei 500 ° C. Bei 550 ° C.

Abb. 57. Laue-Photogramme einer Cu-Zn-Legierung mit 52% Cu (β) nach Aufnahmen bei hohen Temperaturen (M. Yamada 1922).

von Matsuda nichts Neues. Die gefundenen Widerstands-Temperaturkurven entsprechen völlig den Kurven Matsudas (s. Abb. 56). Die von Imai angegebenen Temperaturen der Knickpunkte lassen jedoch nicht die Abhängigkeit von der Zusammensetzung erkennen, die Slavinsky, Hatch und Matsuda gefunden hatten. Er nimmt für alle Legierungen eine konstante Temperatur (480°) an (siehe Abb. 14.).

Über die Natur der β-Umwandlung macht sich Imai im wesentlichen dieselben Vorstellungen wie Matsuda. Aus der Ähnlichkeit des Verlaufes der Widerstands-Temperaturkurven von β-Messing und von reinem Eisen bis zur $A_2(\vec{\alpha} \rightleftarrows \beta)$-Umwandlung bei 769° schließt Imai, der Theorie von K. Honda[79]) über die $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung des Eisens folgend, daß die fortschreitende Umwandlung und die entsprechende Änderung der physikalischen Eigenschaften im β-Messing nicht auf einer Änderung der Atomanordnung beruht, sondern auf einer Änderung von „Atomenergie irgendwelcher Art. Während der Erhitzung nehmen die Atome im Umwandlungsintervall irgendeine innere Energie auf, während der Abkühlung wird diese Energie allmählich wieder abgegeben".

Daß die β-Umwandlung keine Funktion der Zeit ist, konnte Imai auf ähnliche Weise wie Matsuda durch Konstanthalten der Temperatur (je 80 Minuten bei 420° und 460°) bei einer Widerstandsmessung zeigen: Da der Widerstand sich hierbei nicht änderte, so ist eine eutektoide Umwandlung ausgeschlossen.

Imai veröffentlichte außerdem eine Reihe von Laue bildern (Abb. 57), die von M. Yamada mit einer Legierung von 52% Cu (β) bei 20, 400, 500 und 550° aufgenommen wurden und aus

*) Vgl. darüber Oberhoffer, P.: Das technische Eisen, S. 9. Berlin 1925: Julius Springer. Daselbst auch Literaturangaben.

Digitized by Google

denen hervorgehen soll, daß die β-Umwandlung wie die $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung im Eisen nicht mit einer Änderung der Atomanordnung verbunden ist. Sie dürften jedoch keine Beweiskraft haben.

G. Masing[80]) (1923) konnte erneut feststellen und damit auch seine früheren Versuche[81]) bestätigen, daß sich nach zwanzigstündigem Glühen bei 400° eines Preßlings aus α- und γ-Spänen breite Bänder der β-Kristallart gebildet hatten. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Bildung von β durch Diffusion bereits bei 200°, wenn auch viel langsamer, stattfindet.

Im gleichen Jahre veröffentlichten E. A. Owen und G. D. Preston[82]) eine Arbeit, in der zur Deutung der β-Umwandlung zum ersten Male die Röntgenanalyse herangezogen wurde. Von zwei geprüften Proben einer Legierung mit 51,5% Cu (reines β) war die eine 10 Minuten bei 550° geglüht und in Wasser abgeschreckt, während die andere 5 Minuten bei 500° geglüht, in 30 Minuten auf 450°, dann schnell auf 400° abgekühlt und darauf in Wasser abgeschreckt worden war. Die beiden Proben ergaben völlig gleichartige Photogramme, die raumzentrierten Würfeln mit den Parametern 2,950 Å (β) bzw. 2,946 Å (β') entsprechen. Aus der beobachteten Dichte der beiden Proben folgt ein Parameter von 2,945 Å. Nach Untersuchungen an einer ($\alpha + \beta$)-Legierung konnte geschlossen werden, daß in den Röntgenphotogrammen der geprüften β-Legierung keine der für die α-Phase charakteristischen Linien auftritt, was gegen die Carpentersche Deutung spricht.

Nach Owen-Preston würden wir es aber auch nicht mit einer polymorphen Umwandlung zu tun haben, da der Typus und die Ausdehnung des Gitters identisch sind. Demgegenüber ist jedoch die Annahme gerechtfertigt, daß es unmöglich sei, den Zustand des β-Messings durch Abschrecken oberhalb des Umwandlungsintervalles (hier sogar nur 100° oberhalb) festzuhalten, so daß also in beiden Proben eigentlich das gleiche — β' — Material vorgelegen hätte.

In neuester Zeit (1924) ist von zwei verschiedenen Seiten die Eutektoidtheorie Carpenters wieder verfochten worden. W. Heike und K. Ledebur[83]) veröffentlichten eine Arbeit, in der es ihnen nach ihrer Meinung gelungen ist, den Zerfall $\beta \rightleftarrows (\alpha + \gamma)$ mikroskopisch sichtbar zu machen. Durch Zusätze von 15% Mangan zu verschiedenen Legierungen des ($\alpha + \beta$)- und ($\beta + \gamma$)-Gebietes gelang es ihnen in der Tat, rein eutektoidische Legierungen und solche aus primären Kristallen + Eutektoid bestehende zu bekommen.

Die wiedergegebenen Photographien des Feingefüges dieser Cu-Zn-Mn-Legierungen können wohl ein Beitrag zur Kenntnis des Systems Cu-Zn-Mn sein, für die Beantwortung der Frage, ob der β(Cu-Zn)-Mischkristall in ein Eutektoid ($\alpha + \gamma$) zerfällt oder nicht, sind sie jedoch wertlos. Heike und Ledebur gehen nämlich von der irrigen Auffassung aus, durch Legierungszusätze die Aufspaltung des β-Mischkristalls zu beweisen. Das positive Ergebnis eines solchen Versuches kann nicht einmal als eine mittelbare Bestätigung gelten. Schon Carpenter[16]) hatte den Einfluß von Fremdmetall auf die „β-Aufspaltung" untersucht, jedoch nicht zu dem Zwecke, die Eutektoidbildung zu beweisen, sondern um festzustellen, ob der „Zerfall des β-Mischkristalls" durch Zusatz dritter Metalle verhindert werden könne oder nicht. Allerdings ist auch er auf Grund der Gefügebeobachtungen zu allerlei Fehlschlüssen gelangt[84]).

Es ist bekannt, daß selbst kleinste Zusätze eines dritten Metalles das Gefüge von Zweistofflegierungen durch Bildung neuer Kristallarten verändern können. Auf diese Weise wird man also in vielen Fällen zu der gewünschten Erscheinung gelangen. Beispielsweise konnte von O. F. Hudson und R. M. Jones[69]) (Abb. 48) festgestellt werden, daß man schon durch Zusatz von weniger als 0,5% Sn zum homogenen β (Cu-Zn)-Mischkristall in ein Zweiphasengebiet gelangt (vgl. Abb. 48). Nach Heike-Ledebur könnte man diese Erscheinung für eine eutektoide Aufspaltung des binären β-Mischkristalls halten. Nach S. L. Hoyt[85]),

Digitized by Google

S. L. Hoyt und P. H. Brinton[86]) und G. Tammann und M. Hansen[87]) gibt es in den kupferreichen Cu-Sn-Zn-Legierungen eine ganze Reihe von rein eutektoiden Legierungen, die ein Analogon zu der von Heike-Ledebur erwähnten eutektoiden Legierung mit 46,75% Cu, 38,25% Zn und 15,0% Mn wären. Aus den genannten Arbeiten geht jedoch hervor, daß die Entstehungsbedingungen dieses Eutektoids nichts mehr mit dem Zweistoffsystem Cu-Zn zu tun haben. Was für diesen Fall erwiesen werden konnte, wird in gleicher Weise für das noch unbekannte System Cu-Zn-Mn gelten*).

J. H. Andrew und R. Hay[88]) (1924, 1925) haben ebenfalls Versuche gemacht, um der Eutektoidtheorie von Carpenter zum Siege zu verhelfen. Sie vermuteten, daß es sich bei dem Zerfall des β-Mischkristalls um eine Ausscheidung der Zerfallsprodukte α und γ in disperser kolloider Form handele, und nahmen weiter an, „da ein Kolloid aller Wahrscheinlichkeit nach ein elektrisch geladenes disperses System sei, daß durch Neutralisation dieser Ladung ein kristallines Material entstehen müsse". Zu diesem Zweck wurden Stäbe einer β-Legierung (Zusammensetzung?) bei etwa 400° der Entladung einer Induktionsspule ausgesetzt, indem der Stab mit der Sekundärspule verbunden war. Außerdem wurden Versuche gemacht, bei denen der Ofenstrom auch durch den Stab ging. In beiden Fällen soll sich das Feingefüge der homogenen β-Legierung in der durch Abb. 58 dargestellten Weise geändert haben. „Die Mikrophotographie zeigt gut ausgebildete γ-Kristalle an den Grenzen der Körner die selbst vollkommen eutektoidisch aufgespalten sind. Das bestätigt die Arbeit von Carpenter und Edwards"[13]).

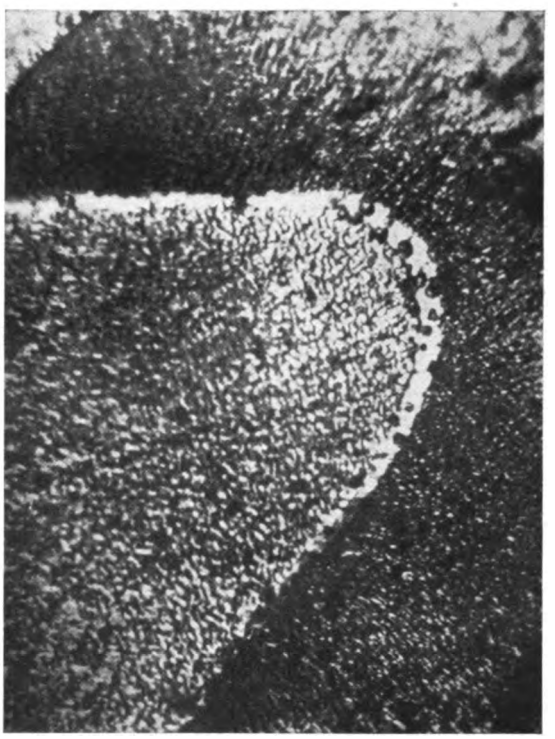


Abb. 58. $v = 200$.

Was Andrew-Hay aus der veröffentlichten Photographie (Abb. 58) entnehmen, geht u. E. keineswegs daraus hervor. Vielmehr kann man daraus nur schließen, daß die Schliffläche sehr stark geätzt worden ist (starke Aufrauhung, undeutliche Ätzung, Löcher). Derartige scheinbare, aus 2 Kristallarten bestehende Gefüge kann man häufig durch tiefes Ätzen von sonst völlig homogenen Kristallarten erhalten. Es erscheint somit nicht notwendig, näher auf die Voraussetzungen und Versuche von Andrew-Hay einzugehen.

Spannungsmessungen mit reinen β-Legierungen, die oberhalb der Umwandlung abgeschreckt bzw. unterhalb 470° geglüht waren, ergaben nach Andrew-Hay keine Unterschiede. Dichtemessungen ließen auf eine Erhöhung der Dichte durch Glühen unterhalb der Umwandlungstemperatur schließen, was mit den Ergebnissen von Oknow[68]) (S. 46) übereinstimmt, und

*) Tatsächlich wird durch eine inzwischen veröffentlichte Untersuchung über das Dreistoffsystem Cu-Zn-Mn von O. Heusler (Z. anorg. Chem., Bd. 159 S. 37—54 1926.) gezeigt, daß die Zusammensetzung der drei von Heike-Ledebur untersuchten Legierungen in Mehrphasengebiete fallen (vgl. Abb. 7. der Arbeit von Heusler).

Digitized by Google

Dilatationskurven von Legierungen, welche die β-Kristallart enthielten, hatten dieselbe Gestalt wie die von anderen Forschern gefundene.

Zu einer von allen früheren Auffassungen über die Umwandlung im β-Mischkristall abweichenden Auffassung gelangte D. Jitsuka[23]) (1925) auf Grund thermischer Untersuchungen. Er fand auf den Abkühlungskurven (Zeit-Temperaturkurven) der Legierungen, die den β-Mischkristall enthalten, zwei thermische Effekte bei Temperaturen zwischen 472° und 450°, die nur etwa 10° auseinanderliegen, und schloß daraus auf eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung: $\beta \rightleftarrows \beta_1 \rightleftarrows \beta_2$. In Tabelle 33 und Abb. 59 sind seine thermischen Daten zusammengestellt. Bei etwa 53% Cu erreichen die Umwandlungstemperaturen ein Maximum. Aus Abb. 15 geht hervor, daß Jitsuka die Umwandlungskurven ohne Zusammenhang mit den anderen Gleichgewichtskurven in das Schaubild einzeichnet.

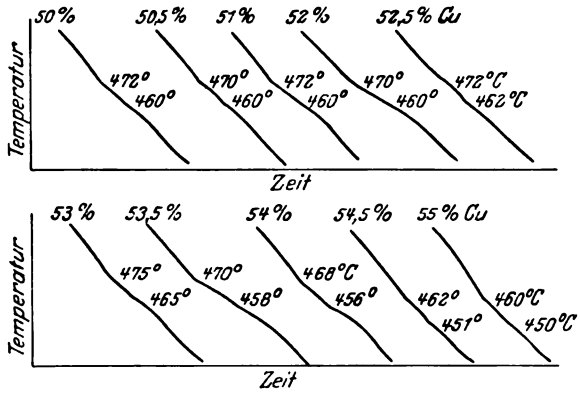


Abb. 59. Abkühlungskurven von Cu-Zn-Legierungen, die den β-Mischkristall enthalten, nach D. Jitsuka (1925).

Tabelle 33. Thermische Daten für die β-Umwandlung nach D. Jitsuka (1925).

Gew.-% Cu	Erster Umwandlungsp. °C	Zweiter Umwandlungsp. °C	Gußgefüge	Gew.-% Cu	Erster Umwandlungsp. °C	Zweiter Umwandlungsp. °C	Gußgefüge
65	?	?	$\alpha + \beta_2$	52,5	472	462	β_2
63	460	?	$\alpha + \beta_2$	52	470	460	β_2
61	460	?	$\alpha + \beta_2$	51,5	470	460	β_2
59	460	?	$\alpha + \beta_2$	51	472	460	β_2
57	460	450	$\alpha + \beta_2$	50,5	470	460	β_2
56	465	452	β_2	50	472	460	$\beta_2 + \gamma$
55	460	450	β_2	49	470	460	$\beta_2 + \gamma$
54,5	462	451	β_2	48	470	?	$\beta_2 + \gamma$
54	468	456	β_2	46	471	?	$\beta_2 + \gamma$
53,5	470	458	β_2	44	472	?	$\beta_2 + \gamma$
53	475	465	β_2	42	?	?	$\beta_2 + \gamma$

Da die mit der β-Umwandlung verbundene Wärmetönung schwach ist, so war es — besonders bei der Aufnahme von Zeit-Temperaturkurven — notwendig, die Abkühlungsgeschwindigkeit so zu regeln, daß die Knicke möglichst deutlich hervortreten. Vor allem wurden die durch Anwendung von Thermoelementschutzröhren auftretenden Verzögerungserscheinungen beim Anzeigen des Millivoltmeters dadurch vermieden, daß die heiße Lötstelle des Cu-Konstantan-Thermoelementes nur durch eine dünne Schicht von geschmolzenem Borax vom Regulus getrennt war. Um eine möglichst günstige Neigung der Kurven im Umwandlungsgebiet zu erreichen, wurden die Reguli höchstens bis auf 500° erhitzt. Abb. 59 gibt einige Abkühlungskurven wieder. Die Kurven — besonders diejenige der Legierung mit 54% Cu — zeigen in der Tat zwei Knicke.

Wenn auch die Aufnahme von gewöhnlichen Zeit-Temperaturkurven gegenüber anderen thermischen Verfahren wegen des geringen Abstandes der beiden Umwandlungstemperaturen voneinander am günstigsten erscheint, so sind die durch die subjektive Beobachtung bedingten

Digitized by Google

Fehlerquellen hier auch am größten. Beispielsweise könnten bei den Legierungen mit 50,5, 52, 52,5, 54,5, 55% Cu Ablesefehler die Ursache des sehr schwachen zweiten Knickes gewesen sein. Die Ergebnisse Jitsukas bedürfen einer eingehenden Nachprüfung, da Anzeichen einer doppelten Umwandlung vor Jitsuka von keinem Forscher beobachtet worden sind.

Hudson[66]) (S. 46) und Mathewson-Davidson[19]) (S. 47 und Abb. 12) hatten aus mikroskopischen Beobachtungen von Proben, die oberhalb bzw. unterhalb der β-Umwandlungstemperatur geglüht und abgeschreckt waren, auf eine Löslichkeitsänderung von α in β und möglicherweise auch von γ in β geschlossen. Von Marie L. V. Gayler[29]) (1925) sind diese Löslichkeitsänderungen im Zusammenhang mit der β-Umwandlung quantitativ bestimmt worden (s. darüber S. 15 und Abb. 18). Die Konzentrationen der Punkte n, o, p und q (Abb. 18) sind in den Tabellen 10 und 15 zusammengestellt. Gayler nimmt gleichfalls an, daß auch die Löslichkeitszunahme von β in α nicht allmählich verläuft, sondern mit der β-Umwandlung im engen Zusammenhang steht. Die $\alpha(\alpha + \beta)$-Grenzkurve würde danach einen Knick bei etwa 450° aufweisen.

Die thermische Untersuchung Gaylers führte zu den in Tabelle 34 angegebenen Ergebnissen. Sie erbringen eine weitere Bestätigung der von Slavinsky[34]) (S. 46), Hatch[19]) (S. 47) und Matsuda[22]) (S. 49) gefundenen Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung. Die von Gayler angegebenen Mitteltemperaturen sind: 450° für das $(\alpha + \beta)$-Gebiet und 467° für das $(\beta + \gamma)$-Gebiet. Die Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen bei Erhitzung und Abkühlung ist sehr gut.

Um eine etwaige Umkristallisation der β-Kristallart nachzuweisen, sind von Gayler gleichfalls Versuche angestellt worden. Eine Legierung mit 53,7% Cu wurde nach verschiedensten Wärmebehandlungen bei Temperaturen oberhalb und unterhalb der Umwandlung abgeschreckt, aber eine Veränderung des Feingefüges in der vermuteten Richtung konnte nicht festgestellt werden. (Siehe dagegen Hudson S. 45 und Abb. 44.)*) Gayler hält jedoch an einer Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta'$ fest, da die Änderungen der physikalischen Eigenschaften und die Richtungsänderung der Löslichkeitskurven keine andere Deutung ermöglichen. Die beiden verschiedenen Kristallarten β und β' seien mikroskopisch nicht zu unterscheiden, würden aber wohl nach röntgenographischen Untersuchungen bei den Temperaturen des Umwandlungsgebietes (im Gegensatz zu Owen-Preston, S. 54) verschiedene Raumgitter aufweisen.

Tabelle 34. Thermische Daten für die β-Umwandlung nach M. L. V. Gayler (1925).

Gew.-% Cu	Kritischer Punkt	
	beim Erhitzen ° C	beim Erkalten ° C
63,44	444	444
60,83	444	444
57,9	456	453
56,05	451	450
54,9	448	447
54,2	461	458
53,04	465	462
51,8	462	460
50,5	465	463
48,4	469	466

Gemeinsam mit der Gaylerschen Arbeit wurde eine Arbeit von J. L. Haughton und W. T. Griffiths[32]) veröffentlicht, die eine Untersuchung der β-Umwandlung mit Hilfe von Widerstandsmessungen zum Gegenstand hat. Widerstand, Stromstärke und Temperatur wurden automatisch registriert. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug nur etwa 2° pro Stunde, so daß der Gleichgewichtszustand in jedem Augenblick gewährleistet war und die erhaltenen

*) Anm. bei der Korrektur: Eine ähnliche Umkristallisation wie von Hudson festgestellt wurde, konnte G. J. Petrenko auch bei der analogen β-Umwandlung in den Silber-Zinklegierungen nachweisen (Z. anorg. Chem., Bd. 165, S. 297. 1927).

Digitized by Google

Knickpunkte auf den Widerstands-Temperaturkurven den tatsächlichen Umwandlungstemperaturen entsprechen. Die Ergebnisse, die in der Abb. 60 niedergelegt sind, beanspruchen daher den höchst erreichbaren Grad der Genauigkeit.

Die Gestalt der gewonnenen Widerstands-Temperaturkurven entspricht nahezu der von Matsuda und Imai gefundenen (s. Abb. 52 und 56), jedoch ist es unmöglich, eine Temperatur anzugeben, bei der ein beschleunigtes Anwachsen des Widerstandes eintritt, wie von Matsuda und Imai (bei etwa 300°) gefunden wurde. Haughton-Griffiths nehmen daher im Gegensatz zu den genannten Verfassern an, daß die Widerstandsänderung nicht in einem Intervall (mit zwei ausgezeichneten Punkten) stattfindet, sondern daß die Widerstandszunahme mit steigender Temperatur eine stetige ist, bis die Temperatur des Knickpunktes erreicht wird, bei welcher ein plötzliches Abfallen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes stattfindet. Die Temperatur des Knickpunktes ist nach Haughton-Griffiths die einzige ausgezeichnete Temperatur der Widerstands-Temperaturkurve. Es ist möglich, daß diese Abweichung der Ergebnisse voneinander auf die sehr geringe Erhitzungsgeschwindigkeit bei Haughton-Griffiths zurückzuführen ist. Aus diesem Grund ist ihren Ergebnissen der Vorzug zu geben.

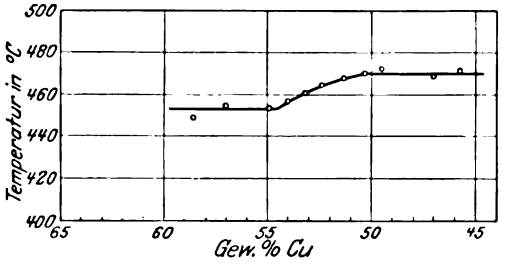


Abb. 60. Temperaturen der β-Umwandlung nach J. L. Haughton und W. T. Griffiths (1925).

Die Verfasser haben auch den elektrischen Widerstand bei Zimmertemperatur von Probestäben gemessen, die bei Temperaturen kurz unterhalb der Umwandlungspunkte geglüht und darauf sehr langsam (in etwa 2 Tagen) auf Raumtemperatur abgekühlt worden waren. Die Ergebnisse sind durch Abb. 21 wiedergegeben. Das nach den Widerstandsmessungen konstruierte Zustandsschaubild ist in Abb. 20 dargestellt, aus welcher die Löslichkeitsänderungen mit fallender Temperatur hervorgehen. Die Konzentrationen der Punkte n, o, p und q sind in den Tabellen 10 und 15 zusammengestellt.

Eine rein mikroskopische Untersuchung über die durch die β-Umwandlung auftretende Löslichkeitsänderung von α in β und γ in β ist in neuester Zeit von P. Saldau und J. Schmidt (1925) angestellt worden. Die Arbeit ist bereits eingehend besprochen, so daß hier nur zu wiederholen ist, daß Saldau-Schmidt die einzigen Verfasser sind, denen es gelungen ist, eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn zu homogenisieren. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, zu zeigen, ob dieses Ergebnis zu reproduzieren ist. Nach Saldau-Schmidt hätten wir dann anzunehmen, daß mit fallender Temperatur beim Umwandlungspunkt durch die Reaktion $\beta + \gamma = \beta'$ die ideale feste Lösung β in die Verbindung CuZn übergeht (vgl. Abbildung 19).

Wie hier schon vorweggenommen werden mag, kommen auch A. Westgren und G. Phragmén[89]) (1925) auf Grund eingehender röntgenographischer Untersuchungen, von denen in den Abschnitten *B* und *C* die Rede sein wird, zu der Ansicht, daß die β'-Phase eine feste Lösung ist, die als Basis die Verbindung CuZn besitzt*). In diesem Zusammenhang ist aus dieser Arbeit noch zu bemerken, daß Pulverphotogramme einer β-Legierung, die aus dem flüssigen Zustande abgeschreckt bzw. 10 Stunden bei 250° geglüht worden war, identisch waren, womit bewiesen ist, daß keine kristallographische Veränderung beim Anlassen im Sinne der Reaktion: $\beta \rightleftarrows \alpha + \gamma$ stattgefunden hat.

*) Die Frage, ob eine Verbindung von der Zusammensetzung CuZn existiert oder nicht, wird im Abschnitt B eingehend erörtert.

Digitized by Google

2. Kritische Zusammenfassung.

Aus der Besprechung der einzelnen Arbeiten, die die Umwandlung im β-Mischkristall behandeln, dürfte schon hervorgegangen sein, daß die Eutektoidtheorie von Carpenter-Edwards keinen Anspruch mehr machen kann, die mit der β-Umwandlung zusammenhängenden Eigenschaftsänderungen und die Bildung der β-Kristallart durch Diffusion unterhalb der Umwandlungstemperatur erklären zu können. Von den Forschern, die nach Carpenter-Edwards die β-Umwandlung selbst untersucht haben, schließen sich nur Andrew-Hay (S. 55) und Heike-Ledebur (S. 54) der Carpenterschen Deutung an, letztere jedoch auf Grund einer als irrig nachgewiesenen Voraussetzung. Alle anderen Forscher haben an der Carpenterschen Erklärung nur festgehalten, weil sie eine Zeitlang die herrschende war.

Das der Eutektoidtheorie entgegenstehende Versuchsmaterial ist weit größer. Die Diffusionsversuche von Hudson (S. 45), Weiss (S. 48) und Masing (S. 54) sprechen unbedingt dafür, daß die β-Kristallart unterhalb 450° beständig ist. Die Glühversuche bei 445° von Hudson mit einer reinen β-Legierung (S. 45) ergaben die auch schon von Carpenter festgestellte Tatsache, daß selbst nach achtwöchiger Glühdauer nicht die geringste Veränderung des Gefüges im Sinne der Auffassung von Carpenter-Edwards eintritt, während die Ergebnisse der Dauerglühungen mit β-Legierungen, die kleine Anteile an der α- bzw. β-Kristallart enthielten (S. 46), sehr wohl mit Hilfe des Zustandsschaubildes (Richtungsänderung der Löslichkeitskurven) und der Bildung übersättigter fester Lösungen zu erklären sind, so daß die Annahme ganz abnormer Eigenschaften (s. Carpenter S. 41) überflüssig wird. Zudem konnte gezeigt werden, daß die von Carpenter selbst veröffentlichten Photographien des Feingefüges seine Auffassung nicht bestätigen (S. 43).

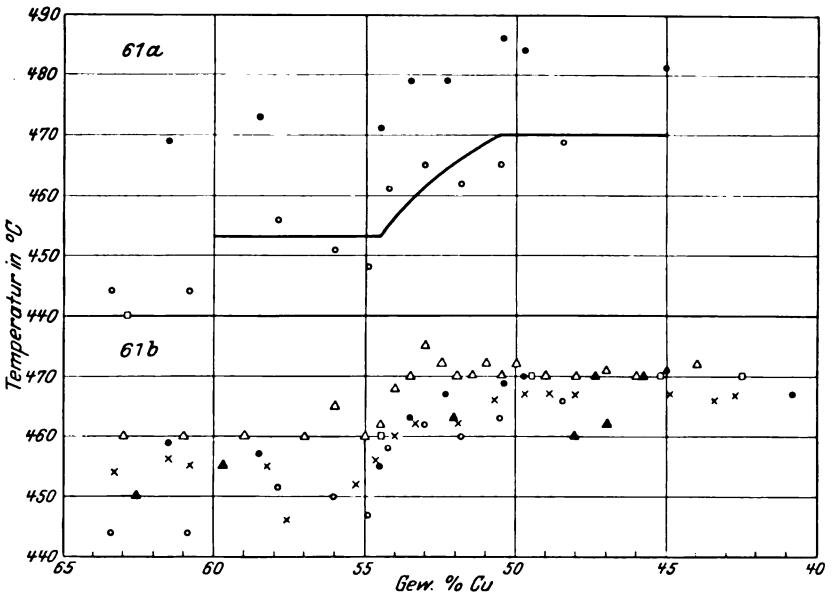


Abb. 61. Thermische Daten für die β-Umwandlung bei der Erhitzung (Abb. 61a) und bei der Abkühlung (Abb. 61b). Zeichenerklärung: ▲ Roberts-Austen, ⌴ Parravano, ● Hatch, × Matsuda, △ Jitsuka, ○ Gayler.
Die ausgezeichnete Kurve der Abb. 61a ist die Umwandlungskurve von Haughton-Griffiths. Die Umwandlungskurve von Slavinsky s. Abb. 19.

Weitere zwingende Beweisgründe gegen die Eutektoidtheorie bilden die Löslichkeitsänderungen von α in β und γ in β, wie sie in den Schaubildern von Gayler (Abb. 18), Haughton-Griffiths (Abb. 20) und Saldau-Schmidt (Abb. 19) zum Ausdruck kommen und die zahlreichen Bestimmungen der Umwandlungstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen. In der Abb. 61 sind die Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen von Roberts-Austen (S. 37), Parravano (S. 46), Slavinsky (S. 46 und Abb. 19), Hatch (S. 47 und Abb. 12), Matsuda (Abb. 50), Jitsuka (S. 56 und Abb. 15), Gayler (S. 57 und

Digitized by Google

Abb. 18) und Haughton-Griffiths (Abb. 20 und 60) zusammengestellt*). Daraus geht eindeutig hervor, daß die Umwandlungskurve keine Horizontale ist, wie es bei einer eutektoiden Reaktion verlangt würde, sondern daß sie aus zwei horizontalen Stücken besteht (entsprechend dem $(\alpha+\beta)$- und $(\beta+\gamma)$-Gebiet), die bei verschiedenen Temperaturen liegen und die im Felde des homogenen β-Mischkristalls durch einen vom $(\alpha+\beta)$- zum $(\beta+\gamma)$-Gebiet ansteigenden Kurventeil miteinander verbunden sind.

Die starken Abweichungen der Umwandlungstemperatur bei derselben Legierung sind offenbar damit zu erklären, daß die einzelnen Forscher mit verschiedenen Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten gearbeitet haben, so daß Überhitzungen und Unterkühlungen eintreten konnten. Die in Abb. 61a ausgezeichnete Umwandlungskurve ist die von Haughton-Griffiths gefundene. Haughton-Griffiths haben bei der Aufnahme ihrer Erhitzungs-Widerstandskurven den Zeitfaktor möglichst ausgeschaltet (s. S. 57), so daß ihre Umwandlungskurve den anderen vorzuziehen ist. Leider liegen unter den gleichen Bedingungen aufgenommene Abkühlungs-Widerstandskurven nicht vor. Bei den Versuchen der anderen Forscher mit Ausnahme von Gayler (s. auch Abb. 18 und Tabelle 34) war offenbar die Geschwindigkeit der Temperaturänderung sehr groß, da eine starke Abweichung zwischen den Umwandlungstemperaturen beim Erhitzen und Erkalten besteht.

Nach den vorstehenden Überlegungen ist anzunehmen, daß die Umwandlungstemperaturen im $(\alpha+\beta)$- und $(\beta+\gamma)$-Gebiet 453° bzw. 470° sind. Die von der Theorie geforderte Kurve des Endes der Umwandlung im Felde des homogenen β-Mischkristalls wird wegen des geringen Abstandes der beiden Kurven voneinander experimentell wohl nicht zu bestimmen sein.

Durch die vergleichenden Untersuchungen von Matsuda (S. 49—53) über die β-Umwandlungen in den Systemen Cu-Zn, Cu-Sn und Cu-Al ist ebenfalls gezeigt worden, daß bei der β(Cu-Zn)-Umwandlung an eine eutektoide Reaktion nicht gedacht werden kann. Die Änderung des elektrischen Widerstandes, der thermoelektrischen Kraft und der Ausdehnung mit der Temperatur vollzieht sich in ganz anderer Weise als beispielsweise bei den Cu-Sn-Legierungen (s. die Abb. 52 und 53), bei welchen eine eutektoide Reaktion nach der Gleichung $\beta \rightleftarrows \alpha+\gamma$ erwiesen ist.

Dasselbe gilt für die Änderungen der mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Legierungen, die oberhalb und unterhalb der Umwandlung abgeschreckt wurden (S. 53).

Endlich ist durch die röntgenographischen Untersuchungen von Owen-Preston (S. 54) und Westgren-Phragmén (S. 58) gezeigt worden, daß in den Röntgenphotogrammen einer β-Legierung, die unterhalb der Umwandlungstemperatur geglüht worden war, keine der für die α-Phase charakteristischen Linien auftreten.

Der von Hudson schon 1914 geäußerten Anschauung (S. 45), es handele sich bei der β-Umwandlung um eine polymorphe Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta'$, hat es trotz der eindeutigen Ergebnisse seiner Versuche lange an Anerkennung gefehlt. Wie Hudson sich allerdings damals die polymorphe Umwandlung in einem Mischkristall vorgestellt hat, ist nicht bekannt. Erst in neuerer Zeit ist durch die Diffusionsversuche von Masing und die Arbeiten von Jitsuka, Gayler, Haughton-Griffiths, Owen-Preston und Westgren-Phragmén diese Auffassung in allerdings etwas veränderter Weise wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt. An eine im Feingefüge sichtbare Umwandlung (Umkristallisation) ist dabei nach den Beobachtungen von Gayler (S. 57) nicht mehr zu denken, wohl aber an eine Veränderung des Raumgitters*). Aus den bisher vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen über den β-Mischkristall von Owen-Preston (S. 54) und Westgren-Phragmén (S. 58) lassen sich

*) Die thermischen Daten von Crepaz siehe S. 36. **) Siehe dagegen Anm. S. 57.

Digitized by Google

allerdings keine eindeutigen Schlüsse ziehen, da von diesen Forschern nicht bei den Temperaturen des Umwandlungsgebietes selbst gearbeitet wurde, sondern abgeschrecktes Material verwendet wurde, in welchem die Umwandlung möglicherweise nicht unterdrückt worden ist. Daß man jedoch an irgendeine Veränderung des Raumgitters zu denken hat, folgert vielleicht aus der Tatsache, daß die thermische Ausdehnung im Umwandlungsgebiet eine merkliche Änderung erfährt. Einer Röntgenuntersuchung bei den Temperaturen der Umwandlung müßte es also vorbehalten bleiben, festzustellen, ob eine Änderung des Raumgitters stattfindet und welcher Art diese Änderung ist. Nun haben jedoch Frhr. v. Göler und G. Sachs*) durch (bisher unveröffentlichte) Röntgenuntersuchungen an β-Messing-Einkristallen nach dem Laueverfahren bei Temperaturen kurz unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur festgestellt, daß die Umwandlung im β-Mischkristall mit einer sichtbaren Veränderung des Raumgitters nicht verknüpft ist. Aus diesem negativen Ergebnis folgert die Tatsache, daß die Natur der β-Umwandlung auch auf röntgenographischem Wege nicht zu klären ist, es bleibt aber die Möglichkeit offen, daß es sich um Änderungen im Raumgitter handeln kann, die im Röntgenbild nicht zu erfassen sind**).

Die Annahme von Matsuda und Imai (S. 52 und 53), daß es sich bei der Umwandlung im β-Mischkristall weder um eine eutektoide Aufspaltung, noch um eine polymorphe Umwandlung (Gitteränderung) handele, sondern um eine Änderung der „Atomenergie", mit anderen Worten, daß die β(Cu-Zn)-Umwandlung der ($\alpha \rightleftarrows \beta$)-Umwandlung des Eisens wesensverwandt sei, stützt sich zwar auf ein umfangreiches Versuchsmaterial, ist aber letzten Endes nur aus der Ähnlichkeit der Gestalt der Eigenschafts-Temperaturkurven bei diesen beiden Umwandlungen geschlossen worden. Für die Ansicht Matsudas und Imais spricht die Tatsache, daß die β(Cu-Zn)-Umwandlung nur eine Funktion der Temperatur, nicht aber eine Funktion der Zeit ist (s. die diesbezügl. Versuche auf S. 51 und 53), und daß nach v. Göler-Sachs — wie auch bei der A_2-Umwandlung des Eisens — tatsächlich keine Änderung des Raumgitters eintritt. Dagegen ist unseres Wissens noch nicht darauf hingewiesen worden, daß beim β-Messing der Beginn und das Ende der Umwandlung stark vom Wärmefluß abhängt, während bei der magnetischen A_2-Umwandlung des Eisens noch nie eine Hysteresis beobachtet worden ist.

Daß offenbar eine gewisse Analogie zwischen der A_2-Umwandlung des Eisens und der Umwandlung des β-Messings besteht, geht auch aus neueren Versuchen von P. Chevenard[95]) (1926) hervor. Durch Dilatations- und Widerstandsmessungen an schwach magnetischen Mischkristallen (α Cu-Al, Ni-Cr, Cu-Ni) wurden sog. „X-Umwandlungen (Anomalien)" festgestellt, die von demselben Typus sein sollen wie die von Matsuda und Imai auf dem gleichen Wege untersuchte Umwandlung im β-Mischkristall der Cu-Zn-Legierungen.

Die von Matsuda und Imai festgestellte Tatsache, daß die sich in einem großen Temperaturintervall vollziehende Umwandlung lediglich eine Funktion der Temperatur ist, konnte auch von G. Tammann und O. Heusler[154]) (1926)***) durch Aufnahme von Differentialerhitzungs- und Abkühlungskurven bestätigt werden.

„Nach Aufnahme der Differentialabkühlungskurve 1 (Abb. 62) wurde die Temperatur auf 428° gesteigert und 1 Stunde konstant erhalten; danach wurde die Abkühlungskurve 2 aufgenommen. Darauf wurde wieder erhitzt bis 415°, und nachdem die Temperatur $^1/_2$ Stunde

*) Für diese persönliche Mitteilung sei den Verfassern auch an dieser Stelle bestens gedankt.

**) Man könnte z. B. daran denken, daß die β-Umwandlung durch den Übergang: Ideale feste Lösung $\beta \rightleftarrows$ feste Lösung β' mit der Basis der Verbindung CuZn charakterisiert ist, eine Auffassung, die von G. Tammann und O. Heusler[145]) (s. w. u.) vertreten wird (s. auch Anm. S. 58).

***) Nach Abschluß dieser Arbeit veröffentlicht.

Digitized by Google

konstant geblieben war, die Abkühlungskurve 3 aufgenommen. In dieser Weise wurde weiter verfahren, indem vor Aufnahme einer Differentialabkühlungskurve die Ausgangstemperatur mindestens $^1/_2$ Stunde konstant erhalten war. Noch bei 170° (Kurve 7) ist die Reaktion nicht vollständig verlaufen." Zur Deutung der β-Umwandlung sprechen die Verfasser die Vermutung aus, daß es sich um eine mit steigender Temperatur allmählig fortschreitende Dissoziation der Verbindung CuZn handeln könne und bringen mit Hilfe dieser Vorstellung die Umwandlung des β-Messings in Zusammenhang mit der ebenfalls fortschreitenden magnetischen (A_2)-Umwandlung des Eisens.

Einen weiteren Schritt in dieser Richtung haben vielleicht W. Geiss und J. A. M. van Liempt[96]) (1926) getan. Die genannten Verfasser halten es für möglich, die α- und β-„Eisenzustände" mit einer Allotropie der Elektronenkonfiguration zu erklären, d. h. der Zustand der äußeren Elektronen ändere sich beim Übergang $\alpha \rightleftarrows \beta$ und ebenso der Energieinhalt. Es ist denkbar, daß diese Erweiterung des Allotropiebegriffes auch auf die β- und β'-Zustände der β(Cu-Zn)-Kristallart Anwendung finden kann, doch ist es vorläufig noch nicht möglich, diese Deutung zu prüfen.

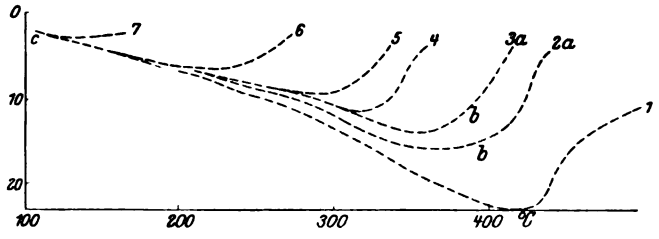


Abb. 62. Differentialabkühlungskurven einer Cu-Zn-Legierung mit 52% Cu nach G. Tammann und O. Heusler (1926).

Wie aus vorstehendem hervorgeht, sind wir von einer endgültigen Klärung der β-Umwandlung, in der wir einen ganz neuartigen Vorgang erkannt haben, noch weit entfernt. Zusammenfassend kann man jedoch sagen, daß nach den Ergebnissen von Matsuda, Imai und Tammann-Heusler einerseits und von v. Göler-Sachs andererseits eine Analogie mit der magnetischen Umwandlung des Eisens nicht zu verkennen ist. Im Widerspruch damit würden allerdings die unverkennbaren Richtungsänderungen der Löslichkeitskurven von β in α, α in β, γ in β und β in γ stehen, die bei einer derartigen Umwandlung nicht zu erwarten wären, weil dann β und β' identische Phasen wären. Da die genannten Löslichkeitsänderungen jedoch bei der β-Umwandlung auftreten, also mit ihr im Zusammenhang stehen, so erscheint es berechtigt, die Umwandlungskurven als Gleichgewichtskurven in das Zustandsschaubild nach dem Vorgange von Mathewson-Davidson, Gayler, Haughton-Griffiths und Saldau-Schmidt einzuordnen.

3. Schlußwort.

Mit der Umwandlung im β(Cu-Zn)-Mischkristall ist eine Umwandlung von ganz neuartigem Charakter bekannt geworden. Es ist jedoch anzunehmen, daß ähnliche Umwandlungen noch in vielen anderen metallischen Systemen auftreten, von denen zur Zeit nur noch nichts bekannt ist, weil so umfangreiche Untersuchungen, wie sie über das Cu-Zn-System vorliegen, bis jetzt an keinem anderen System (das System Fe-C ausgenommen) ausgeführt worden sind. Einzelne Hinweise für die Existenz ähnlicher Umwandlungen in anderen Systemen sind bereits bekannt. T. Isihara[90]) (1925) glaubt mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen eine der β(Cu-Zn)-Umwandlung analoge Umwandlung im β-Mischkristall der Al-Zn-Legierungen bei 340—350° (s. Abb. 62a) gefunden zu haben. Isihara, der wie Matsuda und Imai der Hondaschen Schule angehört, hält diese Umwandlung für eine der $A_2(\alpha \rightleftarrows \beta)$-Umwandlung des Eisens entsprechende. Derselbe Forscher[91]) fand 1924 auch im α(Cu-Sn)-Mischkristall eine je nach dem Sn-Gehalt bei 480—580° beginnende „fortschreitende Umwandlung", die im ($\alpha + \beta$)-

Digitized by Google

Gebiet bei 580° stattfindet. Von D. Stockdale[92]) wird diese bei 580° stattfindende Reaktion im ($\alpha + \beta$)-Gebiet des Cu-Sn-Systems allerdings einer polymorphen Umwandlung des β-Mischkristalles zugeschrieben, doch scheint auch diese Auslegung nicht den von Hoyt[93]) und anderen beobachteten eigenartigen Phasenumwandlungen in diesen Legierungen gerecht zu werden*). Die auf S. 61 erwähnten Umwandlungen in den schwach magnetischen Mischkristallen der Systeme Cu-Al, Ni-Cr und Cu-Ni gehören ebenfalls hierher.

Während es den bereits angewandten Untersuchungsmethoden vorbehalten sein wird, abnorme Eigenschaftsänderungen, die mit diesen neuen „Umwandlungen" zusammenhängen, auch in anderen Systemen festzustellen, wird man zur Klärung der Natur dieser Umwandlungen andere Methoden heranziehen müssen. W. Rosenhain[97]) hat die Bedeutung dieser Untersuchungen folgendermaßen treffend gekennzeichnet [Diskussion zu den Arbeiten von Gayler[29]) und Haughton-Griffiths[32])].

„Die Wichtigkeit der ganzen Frage läge augenblicklich in theoretischen Überlegungen, tatsächlich sei sie aber eine viel umfassendere Frage als die nach der Natur der β(Cu-Zn)-Umwandlung. Die Umwandlungen, deren Charakter man feststellen wolle, seien nicht auf die β-Phase der Cu-Zn-Legierungen beschränkt. Über eine andere β-Phase, das β-Eisen, sei ebenfalls viel diskutiert worden. In jenem Falle habe man es mit einer Umwandlung eines nahezu reinen Stoffes zu tun, die anscheinend eine große Ähnlichkeit mit der β-Umwandlung im Messing habe. Auch in anderen metallischen Systemen seien nahezu ähnliche Veränderungen zu beobachten. Wenn es wahr sein sollte, daß sie keine Einzelerscheinungen seien, sondern daß sie alle auf einen Typus zurückgeführt werden könnten, so würde die Bedeutung der ganzen Frage noch größer sein, da es im Hinblick auf unsere Kenntnis von den Metallen wichtig sei, genau zu wissen, worauf diese Veränderungen zurückzuführen sind. Es sei z. B. vermutet worden, daß es möglich sei, zwei Phasen (Phasen im strengen Sinne der Phasenregel) mit demselben Raumgitter zu haben, in welchen dieselbe Atomart in verschiedener Weise angeordnet sei. Vermutlich seien beispielsweise das α- und β-Eisen von dieser Natur. Wenn das der Fall sei, so würde es notwendig sein, den grundlegenden Begriff des Ausdruckes „Phase" zu prüfen: ein Gegenstand von umfassender Bedeutung . . ."

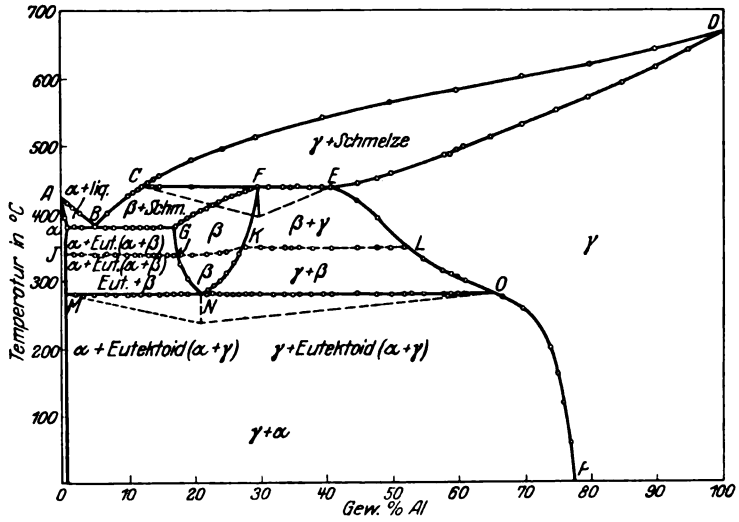


Abb. 62a. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Aluminium-Zinklegierungen nach T. Isihara (1925).

b) Die Umwandlung im γ-Mischkristall bei 280°.

Mit Hilfe von Dilatationsmessungen und Messungen des elektrischen Widerstandes ist von T. Matsuda[22]) (1922) erstmalig eine Umwandlung im γ-Mischkristall bei etwa 280° nach-

*) Über die Umwandlung bei 580—90° in den ($\alpha + \beta$)-Legierungen des Cu-Sn-Systems siehe außerdem die Arbeiten von S. L. Hoyt[85]), T. Matsuda[22]) und O. Bauer u. O. Vollenbruck[94]).

Digitized by Google

gewiesen worden, die wie die β-Umwandlung reversibel ist (Abb. 51 und 52). Handelt es sich hier tatsächlich um eine Umwandlung im γ-Mischkristall, so müßten alle Legierungen, welche die γ-Kristallart enthalten, diese Umwandlung aufweisen. Matsuda fand jedoch die der Umwandlung entsprechenden Knicke nur auf den Eigenschafts-Temperaturkurven der reinen γ-Legierungen und erklärt das Fehlen dieser Knicke bei den $(\beta+\gamma)$-Legierungen mit der „Schwäche" der Umwandlung. Tatsächlich treten die Knicke selbst auf den γ-Legierungen äußerst schwach hervor. Daß es sich aber tatsächlich um eine Reaktion handelt, die bei etwa 280° stattfindet, konnte Matsuda mit Hilfe einer thermischen Analyse von hoher Empfindlichkeit an einer 40,02% Cu enthaltenden Legierung einwandfrei zeigen. Matsuda schließt aus seinen Kurven (Abbildung 51 und 52), daß die γ-Umwandlung wie die β-Umwandlung eine fortschreitende sei und darum der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung des Eisens ähnlich sei. Eine Änderung des Feingefüges konnte nicht festgestellt werden.

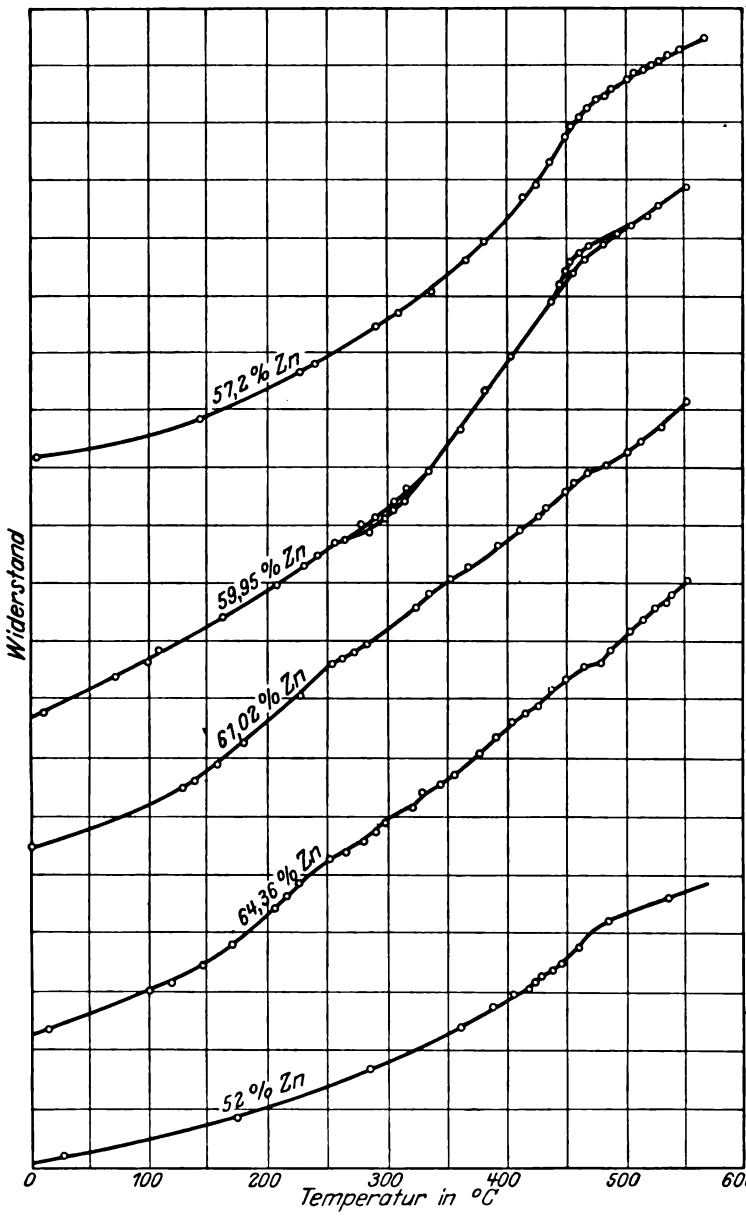


Abb. 63. Änderung des elektr. Widerstandes mit der Temperatur von Kupfer-Zinklegierungen nach H. Imai (1922).

Tabelle 35. Umwandlungstemperaturen von γ-Legierungen nach T. Matsuda (M) und H. Imai (I).

Gew.-% Cu	° C	Verfasser
41,37	280	M
40,58	280	M
40,05	250	I
40,02	280	M
38,98	260	I
36,56	280	M
35,64	250	I

H. Imai[21]) (1922) konnte die Existenz dieser Reaktion im γ-Mischkristall durch Widerstandsmessungen bestätigen, und zwar gelang ihm der Nachweis auch nur in den reinen γ-Legierungen (Abb. 56 und 63). In der Tabelle 35 sind die Zusammensetzungen der bis jetzt untersuchten γ-Legierungen und ihre Umwandlungstemperaturen zusammengestellt.

Digitized by Google

Wie aus der Abb. 63 hervorgeht, treten auf den Widerstands-Temperaturkurven der reinen γ-Legierungen nach Imai auch Knicke bei etwa 470° auf. Imai schließt daraus, daß diesen Knicken eine zweite Umwandlung im γ-Mischkristall entspricht.

Nach den wenigen vorliegenden Ergebnissen, die nur die Existenz einer Umwandlung bei etwa 280° beweisen, lassen sich über die Natur auch dieser Umwandlung nur Vermutungen aussprechen (s. Schlußwort S. 62).

c) Über die vermutete Umwandlung im α-Mischkristall.

Es ist wiederholt vermutet worden, daß auch im α-Mischkristallgebiet eine Umwandlung stattfindet, und zwar soll eine solche Umwandlung in engem Zusammenhang mit der bekannten Sprödigkeit (Warmbrüchigkeit) des Messings, die sich bei der Warmbearbeitung bemerkbar macht, stehen. In zahlreichen Arbeiten[98—103, 149]) ist diese Eigenschaft und ihre Temperaturabhängigkeit studiert worden*). Hier soll nicht untersucht werden, worauf diese Sprödigkeit letzten Endes beruhen könnte, sondern es soll nur festgestellt werden, ob aus den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen rein physikalischer und physikalisch-chemischer Natur auf eine Umwandlung geschlossen werden kann oder nicht, d. h., ob bei den reinen Cu-Zn-Legierungen eine strukturelle Deutung der Sprödigkeit gelingt.

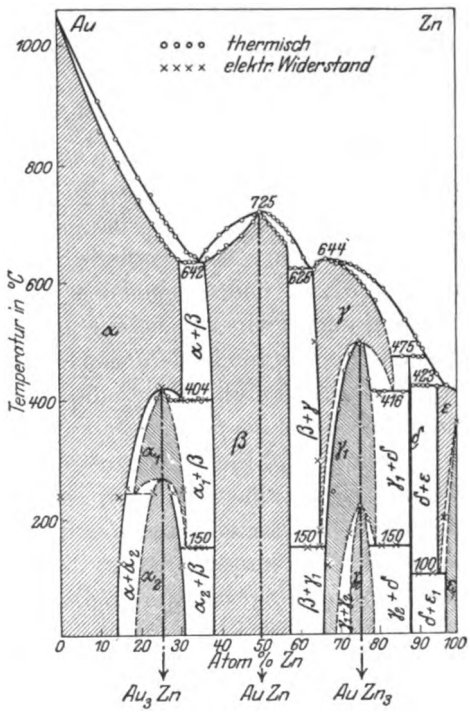


Abb. 64. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Gold-Zinklegierungen nach P. Saldau (1923).

Man könnte an eine ähnliche Phasenumwandlung denken, wie sie P. Saldau[53]) (1923) im α-Mischkristallgebiet der mit den Kupfer-Zinklegierungen verwandten Gold-Zinklegierungen mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen festgestellt und durch Abschreckversuche mikroskopisch bestätigt hat, nachdem sie dem ersten Bearbeiter dieses Systems, R. Vogel[104]) (1906) entgangen war. Aus seinem Schaubild der Au-Zn-Legierungen (Abbildung 64) geht hervor, daß die Reaktionen im α-Mischkristallgebiet nach beendeter Erstarrung von der Bildung der Verbindung Au_3Zn und ihrer Umwandlung herrühren. Aus diesen Reaktionen folgt also die Existenz der drei verschiedenen Kristallarten α, α_1 und α_2, die auch mikroskopisch unterschieden werden konnten.

Anzeichen von solchen oder irgend anderen Umwandlungsvorgängen im α-Mischkristallgebiet der Messinglegierungen sind jedoch weder mit Hilfe der thermischen Analyse noch durch Widerstandsmessungen gefunden worden, noch finden sich im Schrifttum Hinweise dafür, daß Gefügeveränderungen beobachtet wurden, die einem homogenen Mischkristallgebiet wider-

*) J. Doerinckel und J. Trockels[100]) kommen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu folgendem Schluß: „Die Beobachtung sowohl der Staucharbeit wie auch der ertragenen Höchststauchung weisen darauf hin, daß das α-Gebiet des Messings noch nicht völlig aufgeklärt ist. Es ist nicht anzunehmen, daß innerhalb einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen, von denen nur ein Grenzglied ein chemisches Individuum ist, so ausgesprochene Mindestwerte der Bildsamkeit oder Höchstwerte der Arbeitsaufnahme für gleiche Deformation auftreten."

Digitized by Google

sprechen könnten. Eine Reaktion von der genannten Art könnte auch keinem Experimentator — zum mindesten bei Widerstandsmessungen — entgangen sein, da sie sich auf den Leitfähigkeitsisothermen (vgl. Abb. 70, 71 und 72) durch ein Maximum kennzeichnen würden und auf den Widerstands-Temperaturkurven, wie von Saldau an den Au-Zn-Legierungen gezeigt worden ist, durch schroffe Richtungsänderungen bemerkbar machen.

Die von Roberts-Austen[7]) (1897) auf den Abkühlungskurven des α-Gebietes gefundenen thermischen Effekte (vgl. Tabelle 28) sind höchstwahrscheinlich auf Versuchsfehler zurückzuführen, da sie nur bei drei von acht Legierungen festgestellt und außerdem von keinem Forscher bestätigt wurden. Eine Umwandlung im α-Mischkristallgebiet würde auch in den $(\alpha + \beta)$-Legierungen, die unzweifelhaft häufiger untersucht worden sind, als die α-Legierungen, auftreten müssen, jedoch sind keine Andeutungen dafür bekannt. Es ist auch vermutet worden, daß die für die β-Kristallart charakteristische Umwandlung bei 455—470° sich weit in das α-Mischkristallgebiet hinein erstreckt. So wollen F. Doerinckel und M. Werner[73]) (1921) nachgewiesen haben, daß sich die spez. Wärme eines Messings mit 72% Cu bei etwa 470° diskontinuierlich ändert (Abb. 49). (Vgl. darüber S. 48.) Auch O. W. Ellis und M. A. Haughton[28]) (1925) (Abb. 17) nehmen auf Grund von Versuchen mit einer Legierung von 70% Cu an, daß sich die Umwandlung bei 470° in das α-Gebiet hinein erstreckt, doch bleiben sie den Beweis schuldig. Daß sich jedoch eine solche Umwandlung nicht vollzieht, geht einwandfrei aus den Untersuchungen von Merica-Schad[70]) (1919), T. Matsuda[22]) (1922) und H. Imai[21]) (1922) (s. Abb. 51, 52 und 56) und aus den von Carpenter veröffentlichten Erhitzungs- und Abkühlungskurven einer Legierung mit 63,3% Cu (Abb. 24a) hervor*). Die trotzdem auf den Abkühlungskurven von Legierungen mit 65—61% Cu beobachteten thermischen Effekte der Abb. 61 sind dadurch zu erklären, daß diese Legierungen sich nicht im Gleichgewicht befanden, sondern noch Anteile an der β-Kristallart enthielten. Die Tatsache, daß erst in neuester Zeit der Nachweis gelang, daß die Sättigungsgrenze des α-Mischkristalls nicht 64—63% Cu, sondern 61% Cu ist, mag als eine Stütze für diese Erklärung angesehen werden. An eine Umwandlung nach Art der β-Umwandlung kann endlich schon deshalb nicht gedacht werden, da es sich um ein ausgedehntes Temperaturgebiet der Sprödigkeit handelt, während für die Annahme einer Umwandlung nach Art der Umwandlung im α-Mischkristallgebiet der Au-Zn-Legierungen (Abb. 64) — wenigstens bis jetzt — jede Voraussetzung fehlt.

Aus vorstehenden Überlegungen dürfte hervorgegangen sein, daß eine strukturelle Erklärung der Sprödigkeit der α-Messinglegierungen nicht möglich ist.

B. Die vermuteten Verbindungen des Kupfers mit Zink**).

I. Einleitung.

Über die Frage nach dem Bestehen von chemischen Verbindungen zwischen Kupfer und Zink liegt ein umfangreiches Schrifttum vor. Darunter befinden sich zahlreiche Arbeiten, die zu einer Zeit ausgeführt wurden, als man über den Aufbau der Legierungen noch gar nichts wußte. Aber auch später, als das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild bereits bekannt war (Shepherd 1904), sind eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Existenz von Kupfer-

*) P. Hidnert[156]) (1922), der die thermische Ausdehnung bis 300° von 9 Messinglegierungen mit 97—66% Cu und 0,01—0,04% Pb im gegossenen und kaltgewalzten Zustand bestimmte, fand gleichfalls eine fast lineare Abhängigkeit der Ausdehnung von der Temperatur. Seine Ausdehnungs- und Schrumpfungskurven decken sich vollkommen.

**) Siehe auch Abschnitt C.

Digitized by Google

Tabelle 36.

Zusammenstellung der vor 1915 veröffentlichten Arbeiten über Kupfer-Zinkverbindungen.

Nr.	Verfasser	Vermutete Verbindung	Zusammensetzung in Gew.-% Cu	Erkennungsmerkmale
1	Matthiessen u. Vogt[106]) (1864) .	Cu_2Zn	66,0	Minimum der Leitfähigkeitskurve (Abb. 70)
2	A. Riche[107]) (1873)	Cu_2Zn_3	39,3	Maximum der Kontraktion (Dichtekurve)
3	A. P. Laurie[108]) (1888)	$CuZn_2$	32,7	Potentialsprung bei ca. 36% Cu
4	H. Behrens[3]) (1894)	CuZn	49,3	Homogenes Gefüge
		$CuZn_2$	32,7	Härtemaximum
		$CuZn_4$	19,6	Homogenes Gefüge
5	R. Haas[109]) (1894)	Cu_2Zn	66,0	Maximum des spez. Widerstandes und Minimum der Kurve des Temperaturkoeffizienten (Abb. 70)
6	Le Chatelier[110]) (1895)	$CuZn_2$	32,7	Rückstandsanalyse
7	G. Charpy[4]) [5]) (1896)	Cu_2Zn	66,0	Homogenes Gefüge
		$CuZn_2$	32,7	Homogenes Gefüge und Rückstandsanalyse
8	C. Liebenow[111]) (1897)	CuZn	49,3	Wahrscheinliches Maximum der Kurve der elektr. Leitfähigkeit nach der Arbeit von R. Haas (1894) (Abb. 70)
9	Herschkowitsch[112]) (1898) . . .	$CuZn_2$	32,7	Potentialsprung
10	Galt[113]) (1899)	Cu_2Zn_3	39,3	Maximum der Bildungswärme bei etwa 38% Cu
11	R. H. Weber[114]) (1899)	CuZn?	49,3	Maximum der Leitfähigkeitskurve (Abb. 70)
12	T. J. Baker[115]) (1901)	$CuZn_2$	32,7	Maximum der Bildungswärme
13	E. Maey[116]) (1901)	—	—	Die Kurve der Dichte und des spez. Volumens zeigen keine Unstetigkeiten
14	E. S. Shepherd[8]) (1904)	—	—	Es existieren keine Verbindungen: alle 6 Kristallarten sind Mischkristalle
15	O. Sackur[9]) (1905)	CuZn	49,3	Maximum auf der Kurve des Beginns der Kristallisation (Abb. 5)
		$CuZn_2$	32,7	Löslichkeitsversuche; Knick auf der Kurve des Beginns der Kristallisation
16	N. Puschin[117]) (1908)	Cu_2Zn	66,0	Potentialsprung
		CuZn	49,3	Potentialsprung
		$CuZn_2$	32,7	größter Potentialsprung
		$CuZn_6$	14,0	Potentialsprung (Abb. 67)
17	T. Turner und M. T. Murray[118]) (1909)	Cu_2Zn_3?	39,3	Maximum der Schwindung, Härtemaximum usw.
18	L. Norsa[119]) (1912) (Abb. 72) . . .	CuZn	49,3	Maxima auf der Leitfähigkeitskurve und auf den Kurven der Temperaturkoeffizienten des elektr. Widerstandes und der thermoelektr. Kraft
		$CuZn_2$	32,7	Maxima auf der Kurve der thermoelektr. Kraft und auf den Kurven der Temperaturkoeffizienten des elektr. Widerstandes und der thermoelektr. Kraft
		$CuZn_6$	14,0	Wendepunkt auf der Leitfähigkeitskurve
19	N. Puschin und W. Rjaschsky[120]) (Abb. 71) (1913)	CuZn	49,3	Maxima auf der Kurve des Temperaturkoeffizienten des elektr. Widerstandes
		$CuZn_2$	32,7	
		$CuZn_6$	14,0	

Digitized by Google

Zinkverbindungen befassen, veröffentlicht worden, in denen auf Grund falscher Auffassungen und Voraussetzungen — die als solche später erkannt wurden — Verbindungen angenommen worden, die sicher nicht existieren.

Die weitaus größte Zahl der Arbeiten, die in diesem Abschnitt besprochen werden, haben die Molekularvorstellung zur Voraussetzung. Auf diese Vorstellung geht die bisher übliche Auffassung zurück, daß die verschiedenen Kristallarten eines metallischen Systems durch chemische Formeln zu charakterisieren sind, und daß sie als Lösungen einer Verbindung in einer anderen Verbindung oder in einem Metall anzusehen sind. Nach A. Westgren und G. Phragmén[89] [132] [133] (1925, 1926) ist jedoch das chemisch kennzeichnende dieser Phasen nicht in irgendwelchen Molekülarten zu suchen, sondern im Typus des Kristallgitters. Zahlreiche, durch eingehende Röntgenuntersuchungen aufgefundene Strukturanalogien in verwandten Legierungsreihen sprechen in der Tat für diese moderne Auffassung. Andererseits wird jedoch gezeigt werden, daß die von Westgren-Phragmén angenommenen Verbindungen CuZn und Cu_4Zn_9 nicht existieren können, da die diesen Zusammensetzungen entsprechenden Legierungen im Gleichgewichtszustand aus zwei Kristallarten bestehen. Die nachfolgende Besprechung beschränkt sich vornehmlich auf eine Kritik der älteren Arbeiten, die alle auf der Molekularvorstellung ruhen und der neueren Arbeiten nur insoweit eine Kritik mit Hilfe des Gleichgewichtsschaubildes möglich ist.

Das jeweils vorliegende Schrifttum ist von W. Guertler[105, 2] (1906, 1912), V. Tafel[11] (1908), K. Bornemann[1] (1909) und W. Broniewski[18] (1915) gesichtet worden, so daß wir uns hinsichtlich der älteren Arbeiten mehr oder weniger auf die Zusammenfassungen dieser Autoren beschränken werden. Um zu zeigen, welche Verbindungen zwischen Kupfer und Zink überhaupt angenommen werden und auf Grund welcher Erkennungsmerkmale auf das Vorhandensein dieser Verbindungen geschlossen wurde, sind in der Tabelle 36 die Ergebnisse der wesentlichsten vor 1915 (dem Erscheinungsjahr der Broniewskischen Arbeit) veröffentlichten Arbeiten kurz zusammengestellt. Auf die eine oder andere in dieser Tabelle angeführte Arbeit wird noch eingehender zurückzukommen sein.

Aus der Tabelle 36 geht hervor, daß die verschiedensten Kriterien zur Bestimmung von Verbindungen herangezogen wurden. Von diesen Kriterien kann man nach unserer jetzigen Kenntnis die unter den Nrn. 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13, 15 und 17 aufgeführten ohne weiteres als nicht beweiskräftig erklären. Die Erkennungsmerkmale, deren sich die anderen Verfasser bedienten (Spannungs- und Leitfähigkeitsmessungen), bedürfen einer gesonderten Behandlung. Es handelt sich hierbei also um die Frage, ob und inwieweit Spannungs-Konzentrationskurven und die Kurven der elektrischen Eigenschaften insbesondere der Leitfähigkeitsisothermen und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, zur Erforschung der Konstitution von Metallegierungen herangezogen werden können (s. S. 70, 72).

Die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Widerstandes von Matthiessen-Vogt, Haas und Weber (s. Tabelle 36, Nr. 1, 5, 11) sind von Guertler[105] (1906/07) zusammengefaßt worden (s. Abb. 70). Er kommt zu folgendem Schluß: „Erwiesen ist nur mit Bestimmtheit, daß die elektrische Leitfähigkeit gegen die Mitte hin ein Maximum hat, wodurch die Existenz mindestens einer Verbindung in diesem Gebiet bestätigt wird. Wenn dieser eine einfache Formel zukommt, so kann dieselbe nur CuZn sein*). Dem Minimum der Leitfähigkeitskurve (Abb. 70) aus welchem Matthiessen auf die Verbindung Cu_2Zn mit 66,0% Cu schloß, entspräche der an

*) Zu derselben Ansicht gelangte auch C. Liebenow[111] (1897) bei der Besprechung der Arbeit von Haas[109] (1894).

Digitized by Google

Zink gesättigte α-Mischkristall. Die Legierung von der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 dürfe nach dem Schaubild von Shepherd (Abb. 4) als Verbindung aufzufassen sein."

Unter Berücksichtigung des in der Tabelle 36 angeführten Schrifttums (mit Ausnahme der unter 11, 12, 13, 17, 18, 19 genannten Arbeiten) und unter Heranziehung seiner eigenen thermischen und mikroskopischen Untersuchung lehnt Tafel[11]) (1908) das Vorhandensein der Verbindungen CuZn, $CuZn_2$, $CuZn_4$ und $CuZn_6$ ab, „da sie nach den thermisch-metallographischen Befunden nicht existieren können". Die Verbindung Cu_2Zn (!) könne möglicherweise bestehen, wenigstens widerspräche ihrer Annahme das Zustandsschaubild nicht. So gut wie sicher bestehe dagegen die Verbindung Cu_2Zn_3.

K. Bornemanns[1]) Besprechung (1909) der in Tabelle 36 unter Nr. 1, 5, 8, 11, 12, 13, 14, 15 und 19 genannten Arbeiten schließt mit folgendem Ergebnis: „1. Es besteht mit Sicherheit die unzersetzt schmelzende Verbindung Cu_2Zn_3. 2. Es besteht aus thermochemischen Gründen mit Sicherheit noch eine weitere Cu-reichere Verbindung, der vielleicht die Formel CuZn zukommt; sie müßte bei hohen Temperaturen sehr stark, bei tieferen noch immerhin merklich dissoziiert sein in 2 Cu und Cu_2Zn_3, unter beschränkter Bildung von Mischkristallen mit den Komponenten."

Guertler hält bei der Behandlung der Kupfer-Zinklegierungen in seinem Handbuch (1912) an der Möglichkeit einer Existenz der Verbindung CuZn fest*), da die von dieser Formel verlangte Zusammensetzung (49,3% Cu) trotz der Ergebnisse von Shepherd (Abb. 4) und Tafel (Abb. 6) wahrscheinlich doch homogen sei.

W. Broniewski[18]) (1915) gelangt unter Berücksichtigung einiger älterer, besonders aber der inzwischen erschienenen neueren Arbeiten von N. Puschin und W. Rjarschsky[120]) (1913) und L. Norsa[119]) (1912) (s. Abb. 71, 72) zu der Annahme der Verbindungen CuZn, $CuZn_2$ und $CuZn_6$ (Abb. 11).

Tabelle 37. Die von Guertler, Tafel, Bornemann und Broniewski auf Grund ihrer Besprechungen angenommenen Verbindungen.

Guertler (1907)	—	CuZn	Cu_2Zn_3	—	—
Tafel (1908)	Cu_2Zn?	CuZn?	Cu_2Zn_3	—	—
Bornemann (1909)	—	CuZn?	Cu_2Zn_3	—	—
Guertler (1912)	—	CuZn?	?	—	—
Broniewski (1915)	—	CuZn	—	$CuZn_2$	$CuZn_6$

Aus der vorstehenden Besprechung, die ihren Niederschlag in der Tabelle 37 findet, dürfte hervorgehen, daß die Frage, ob und welche Verbindungen zwischen Kupfer und Zink existieren, nach den Zusammenfassungen der genannten Autoren noch weit von einer Klärung entfernt ist. Es stehen immer noch eine ganze Reihe von Verbindungen im Streit der Ansichten, und keine dieser Verbindungen dürfte als sicher bestehend anzusehen sein. In neuester Zeit ist die Zahl der fraglichen Verbindungen durch die Arbeit von Westgren-Phragmén[89]) noch um die Verbindung Cu_4Zn_9 vermehrt worden. Wenn auch die Grundlagen der Methoden (elektrische Leitfähigkeits- und Potentialmessungen), die zur Ermittlung intermetallischer Verbindungen herangezogen werden, weiter geklärt sind, so ist die Deutung der Meßergebnisse bei einem so kompliziert aufgebauten System, wie es das System der Cu-Zn-Legierungen ist, nicht so einfach wie bei Systemen mit einfacherem Aufbau.

Es ist zunächst unsere Aufgabe, die Gesetzmäßigkeiten, nach denen sich die Änderung der elektromotorischen Kraft und der Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung vollzieht, kurz zu behandeln.

*) s. oben.

Digitized by Google

II. Über die Anwendbarkeit von Spannungs- und Leitfähigkeitskurven zur Konstitutionsforschung. (Nachweis von Verbindungen.)

a) Die Spannungs-Konzentrationskurve.

G. Tammann[121]) (1919) hat auf die grundsätzliche Verschiedenheit der Gestalt der Spannungs-Konzentrationskurven von binären Legierungen hingewiesen, je nachdem in den Legierungen Platzwechsel der beiden Atomarten stattfindet oder nicht. Herrscht Platzwechsel, befindet sich also die Elektrode mit dem Elektrolyten stets im Gleichgewicht, so ist die Bedingung für die Anwendbarkeit der thermodynamischen Theorie der Abhängigkeit der Spannungen der Legierungen von ihrer Zusammensetzung von W. Nernst[122]) (1897) und W. Reinders[123]) (1903) erfüllt. Nach dieser Theorie sind folgende Fälle für die Abhängigkeit der Spannung von der Zusammensetzung möglich.

1. Die Spannung von Legierungen, die aus zwei Kristallarten bestehen, ist von der Zusammensetzung unabhängig.

2. Die Spannungs-Konzentrationslinien von Mischkristallen sind kontinuierliche Kurven, die bei den edelsten Legierungen schnell, bei den unedelsten langsam ansteigen.

3. Das Auftreten einer Verbindung macht sich durch einen Sprung auf der Spannungs-Konzentrationskurve kenntlich.

Die experimentelle Untersuchung der Hg-Cd-Legierungen durch H. C. Bijl[124]) (1902), auf die sich die thermodynamische (Gleichgewichts-) Theorie anwenden läßt, brachte eine Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeiten in Übereinstimmung mit dem Zustandsschaubild.

Findet dagegen in den Legierungen kein Platzwechsel der beiden Atomarten im Gitter statt — und das gilt für den allergrößten Teil der veröffentlichten Spannungsmessungen an Legierungsreihen —, so ist eine Anwendung der thermodynamischen Theorie für die Deutung der Spannungskurven nicht möglich. Dann gilt nach Tammann: „In einer Mischkristallreihe ist die Spannung bei abnehmendem Gehalt der edleren Komponente unabhängig von

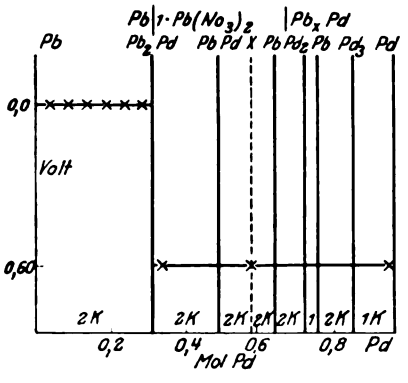


Abb. 65. Spannungslinie der Blei-Palladiumlegierungen nach N. Puschin und N. Paschsky (1909).

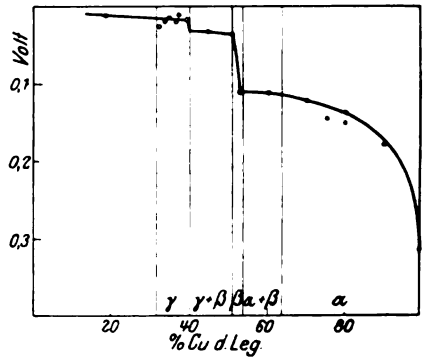


Abb. 66. Spannungen der Cu-Zn-Legierungen bei 380 ± 5° nach F. Sauerwald (1920). $Zn/ZnCl_2/Zn_{(1-x)}Cu_x$.

der Zusammensetzung bis zu einem Gehalt, der bei $n/8$ Mol der edleren Komponente liegt. Bei diesem Gehalt (Resistenzgrenze) nimmt die Spannung fast sprungweise ab." Ohne Kenntnis des Aufbaues der Legierungsreihe ist daher eine Deutung der Spannungslinie ausgeschlossen, da bei einem Spannungssprung sowohl auf das Auftreten einer neuen Kristallart, als auf eine Resistenzgrenze einer Mischkristallreihe geschlossen werden kann. Wie sehr die Spannungslinie als Mittel zur Konstitutionsforschung von Legierungen versagt*), geht aus der

*) Aus G. Tammann: Lehrbuch der Metallographie, S. 357f. 2. Aufl. Leipzig 1921: Leopold Voss.

Digitized by Google

von N. Puschin und N. Paschsky[125]) (1909) bestimmten Spannungslinie der Pb-Pd-Legierungen hervor, für die R. Ruer[126]) (1907) das Erstarrungsschaubild aufgestellt hat. Abb. 65 zeigt, daß erst bei einem Pd-Gehalt, der kleiner als 0,33 Mol ist (Verbindung Pb_2Pd) eine sprungartige Änderung der Spannung (von der Spannung des Pd zu der Spannung des Pb) stattfindet, obgleich in den Legierungen mit höherem Pd-Gehalt nach dem thermisch ermittelten Zustandsschaubild die Verbindungen PbPd, $PbPd_2$ und $PbPd_3$ auftreten. Aus einem Sprung der Spannungskurve kann man also in manchen Fällen auf die Existenz einer Verbindung schließen, nicht aber aus dem Fehlen eines solchen auf die Nichtexistenz einer Verbindung.

Bei Kenntnis des Aufbaues der Legierungsreihe ist dagegen in manchen Fällen die Deutung der Spannungslinie möglich; die Spannungsmessung spielt hier die Rolle einer Kontrollmethode*).

Die Kupfer-Zinklegierungen bestehen bei Raumtemperatur aus den 5 Kristallarten α, β, γ, ε und η, deren Existenzbereiche durch 4 Mischungslücken, in denen je zwei der genannten Kristallarten miteinander im Gleichgewicht stehen, getrennt sind. Diesem Aufbau entsprechend sollte bei Temperaturen des Platzwechsels der beiden Atomarten im Gitter die Spannungskurve aus 4 Horizontalen, den Mischungslücken entsprechenden Stücken bestehen, die durch kontinuierliche Kurven miteinander verbunden sind, welche mit steigendem Cu-Gehalt mehr oder weniger steil nach edleren Spannungen abfallen. Dieser Verlauf ist von F. Sauerwald[127]) (1920) durch Messungen bei 380° auch ermittelt worden (Abb. 66). Spannungsmessungen mit Cu-Zn-Legierungen, die bei Raumtemperatur ausgeführt wurden, liegen vor von A. P. Laurie[108]) (1888), Herschkowitsch[112]) (1898), N. Puschin[117]) (1907) und F. Sauerwald[127]) (1920). Abb. 67 gibt die Ergebnisse der genannten Verfasser wieder. Der Verlauf dieser Spannungskurven weicht sehr wesentlich von dem von Sauerwald bei 380° gefundenen ab (Abb. 66). Die von Sauerwald mit der Kette $Zn/1\,n\,ZnSO_4/Zn_{(1-x)}Cu_x$ gemessenen Spannungen dürften die genauesten der vorliegenden Werte sein, da Sauerwald mit getemperten Elektroden und in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet hat. Aus dem in den Legierungen des γ-Gebietes auftretenden starken Spannungssprung (800 Millivolt) haben Laurie, Herschkowitsch und Puschin übereinstimmend auf die Existenz der Verbindung $CuZn_2$ geschlossen. Puschin hat außerdem aus den Spannungssprüngen bei etwa 66,50 und 15 Atomprozent Cu die weiteren 3 Verbindungen Cu_2Zn, CuZn und $CuZn_6$ angenommen. Wir wissen nunmehr, daß eine solche

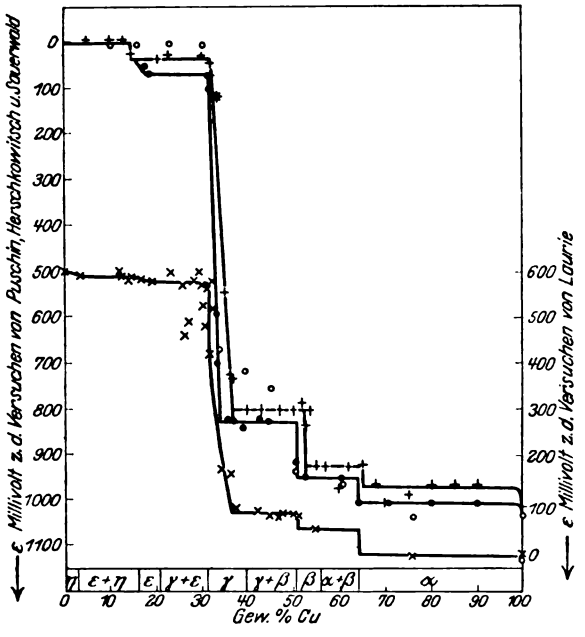


Abb. 67. Spannungen von Cu-Zn-Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur.

Zeichenerklärung:

× Vers. v. Laurie (1888) $Cu/CuJ/ZnJ_2/Zn_{(1-x)}Cu_x$.
○ Vers. v. Herschkowitsch (1898)
+ Vers. v. Puschin (1908).
● Vers. v. Sauerwald (1920).
} $Zn/1\,n\,ZnSO_4/Zn_{(1-x)}Cu_x$

*) Vgl. Kremann, R.: Elektrochemische Metallkunde in Guertlers Handbuch der Metallographie, II. Band, 1. Teil, 3. Abschnitt. Berlin 1921: Gebrüder Borntraeger.

Digitized by Google

Schlußfolgerung unmöglich ist und brauchen uns daher nur auf die Sauerwaldsche Deutung der Spannungskurve, die auf den Arbeiten von Tammann ruht, beschränken. Danach sind die Spannungssprünge bei etwa 64 und 51% Cu*) (Abb. 67) mit dem Auftreten der unedlen β- bzw. γ-Kristallart in Zusammenhang zu bringen. Der starke Spannungsabfall bei etwa 34,5% Cu*) sei dagegen nicht mit dem Auftreten einer neuen Kristallart zu erklären, da er innerhalb der γ-Reihe auftritt. Sauerwald gelangt bei der Besprechung dieses Potentialsprunges zu keiner festen Annahme, da auf ihn eine Anwendung der Tammannschen Theorie der Resistenzgrenzen nicht möglich ist, weil die Konzentration, bei welcher der Spannungsabfall eintritt, keinem einfachen rationellen Verhältnis (weder $^1/_3$ noch $^1/_8$ Mol Cu) entspricht.

Viel einfacher ist jedoch der Spannungssprung mit dem Auftreten der sehr unedlen ε-Kristallart zu erklären. Dafür sprechen folgende Gründe: 1. Nach Fällungsreaktionen, die Sauerwald mit geeigneten Salzlösungen angestellt hat, tritt eine deutliche Fällung des Metalls erst bei 32,14% Cu ein; die Legierungen mit 33,50 und 33,34% Cu fällen nur langsam. 2. Die $\gamma(\gamma+\varepsilon)$-Grenze liegt nach unseren experimentellen Untersuchungen (vgl. Abschnitt D) bei 32,2% Cu. Es ist daher sehr wohl möglich, daß in den Legierungen, die Sauerwald verwendete, noch geringe Anteile der sehr unedlen ε-Kristallart vorhanden waren, d. h., daß der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war. Für diese naheliegende Vermutung spricht die Tatsache, daß der Spannungssprung bei 64% Cu, der zweifellos mit der Gegenwart von β-Kristallen zusammenhängt, erst bei 61% Cu auftreten müßte, wenn die Legierungen im Gleichgewicht gewesen wären. 3. O. Bauer und O. Vollenbruck[150]) (1927) haben im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Härte von Messinglegierungen die Spannungen in einer 1proz. NaCl-Lösung gegen eine Normal-Kalomelelektrode gemessen. Die Abb. 68, welche die Spannungskurve bei 18° nach 120 Stunden darstellt, zeigt den starken Spannungsabfall in der Tat erst nach dem Auftreten der ε-Kristallart.

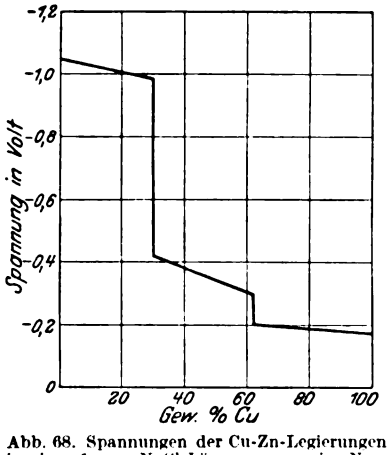


Abb. 68. Spannungen der Cu-Zn-Legierungen in einer 1proz. NaCl-Lösung gegen eine Normal Kalomelelektrode. Nach Messungen von O. Bauer und O. Vollenbruck (1927).

Der vierte Spannungsabfall bei etwa 15 Atom-% Cu**) (Abb. 67), den Puschin annimmt, wird, wenn er tatsächlich existiert, auf das Auftreten der η-Kristallart zurückzuführen sein. Aus vorstehendem geht hervor, daß allgemein aus dem Auftreten von Sprüngen auf der Spannungskurve nicht unbedingt auf die Existenz von Verbindungen geschlossen werden kann und daß sich diese Unstetigkeiten im Falle der Kupfer-Zinklegierungen durch das Auftreten neuer Kristallarten zwanglos erklären lassen.

b) Die Leitfähigkeits-Konzentrationskurve.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung der verschiedenen Legierungsgruppen behandeln, sind von H. Le Chatelier und W. Guertler festgelegt worden. Sie sind unter der Bezeichnung Le Chatelier-Guertlersche Gesetze bekannt. Es gilt:

*) 64 Gew.-% Cu = 64,64 Atom-% Cu, 51 Gew.-% Cu = 51,70 Atom-% Cu, 34.5 Gew.-% Cu = 35,14 Atom-% Cu.

**) 15 Atom-% Cu = 14,64 Gew.-% Cu.

Digitized by Google

1. Für Legierungen, die keine merkliche Mischbarkeit im festen Zustande besitzen, ist die elektrische Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Volum-Konzentration der beiden Komponenten.

2. Die elektrische Leitfähigkeitskurve von Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, verläuft kontinuierlich von der einen reinen Komponente zur anderen, hat jedoch (im Gegensatz zu 1.) ein tiefes Minimum und erreicht die elektrischen Leitfähigkeitswerte der reinen Komponenten in sehr steilem Anstieg (sog. Kettenkurve).

3. Bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten im festen Zustande gilt zwischen den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle das Gesetz 1 wie zwischen reinen Komponenten; zwischen den reinen Metallen und den gesättigten Mischkristallen gilt das Gesetz 2.

4. Bestehen zwischen zwei Metallen n-Verbindungen, so läßt sich das Zustandsschaubild in $n + 1$ Teilschaubilder zerlegen. Die elektrische Leitfähigkeit ist dann in jedem einzelnen (Teil-) System den Gesetzen 1 bis 3 unterworfen, wie bei reinen Metallen.

Nach 4. wird sich also in einem System, in denen die Verbindungen selbst keine Mischkristalle bilden, die Leitfähigkeitskurve durch Knicke bei den Zusammensetzungen der Verbindungen ausprägen. Die Auffassung, daß sich Verbindungen durch eine scharfe Spitze in der Leitfähigkeitskurve kenntlich machen, bestätigt sich nach den Guertlerschen Untersuchungen nicht, vielmehr gilt nach Guertler:

5. Dafür, daß eine Verbindung eine Spitze zeigt, ist vorausgehende Bedingung, daß sie nach beiden Seiten hin (wenn auch nur in geringem Maße) Mischkristalle zu bilden imstande ist. Bildet sie solche nur nach einer Seite, so entsteht ein plateauartiger Absturz der elektrischen Leitfähigkeitskurve. Aus dem Fehlen einer Spitze kann nicht auf die Abwesenheit von Verbindungen, wohl aber aus dem Vorhandensein einer Spitze mit unbedingter Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden.

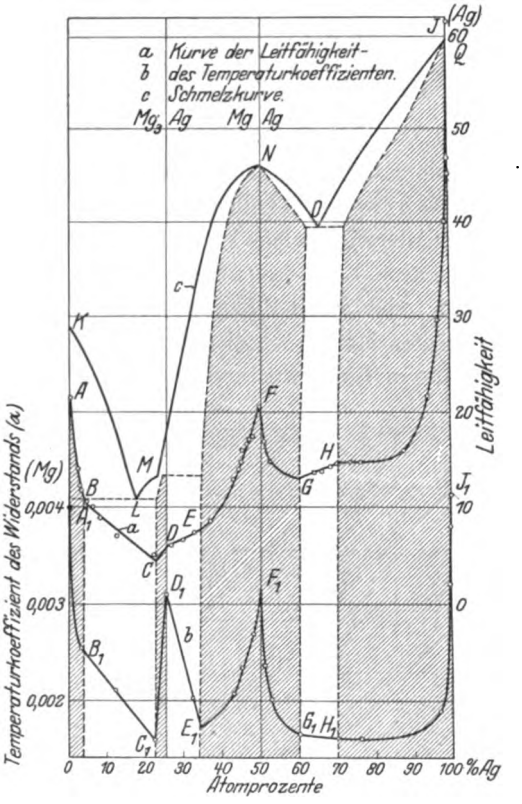


Abb. 69. Elektrische Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient der Mg-Ag-Legierungen nach W. J. Smirnow und N. S. Kurnakow (1911).

6. Die Gestalt der Kurven des Temperaturkoeffizienten entspricht der Gestalt der Kurven der Leitfähigkeit.

Zur Erläuterung dieser Sätze ist in Abb. 69 das Leitfähigkeitsschaubild der Mg-Ag-Legierungen von W. J. Smirnow und N. S. Kurnakow[129]) (1911) mit dem Erstarrungsschaubild von S. F. Żemczużny[128]) (1906) wiedergegeben. Dabei ist nur zu bemerken, daß von der Regel 6 insofern eine Abweichung besteht, als auf der Kurve des Temperaturkoeffizienten bei der Zusammensetzung der Verbindung Mg_3Ag ein deutliches Maximum auftritt, während sich auf der Leitfähigkeitskurve bei dieser Zusammensetzung ein Knick befindet.

Digitized by Google

Aus dem angeführten Beispiel und einem großen Tatsachenmaterial*) geht hervor, daß die Kurven der Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten geeignet sind, intermetallische Verbindungen nachzuweisen. Das gilt besonders für solche Verbindungen, die der Verbindung MgAg (Abb. 69) ähnlich sind und auch für solche, bei denen keine Mischkristallbildung vorliegt, z. B. die Verbindungen Cu_2Mg und $CuMg_2$. Liegen dagegen die Verhältnisse so wie bei den Verbindungen Mg_3Ag (Abb. 69), so ist ohne Kenntnis der Erstarrungsvorgänge die Annahme, daß der Knick auf der Leitfähigkeitskurve bei *D* einer Verbindung entspricht, nicht frei von Willkür. Sieht man zunächst davon ab, daß diesem Knick das Atomverhältnis Mg : Ag = 3 : 1 entspricht, so könnte man ebenso gut auf eine Mischkristallgrenze schließen.

III. Kritische Besprechung der einzelnen vermuteten Kupfer-Zink-Verbindungen.

a) Die Zusammensetzung Cu_2Zn mit 66,67 Atom-% Cu = 66,07 Gew.-% Cu.

Die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung Cu_2Zn, die zuerst von Matthiessen (1864) (Tabelle 36) vermutet wurde, ist in neuerer Zeit nur von Tafel aufrechterhalten worden, der eine solche Verbindung nicht im Gegensatz zu seinem Erstarrungsschaubild (Abb. 6) hielt. Eine Legierung dieser Zusammensetzung besteht zwar aus einer Kristallart, dagegen befindet sich auf der Kurve des Beginns der Erstarrung kein ausgezeichneter Punkt bei dieser Konzentration. Auch liegen irgendwelche Hinweise über die Entstehung einer solchen Verbindung im festen Zustande nicht vor. Die Leitfähigkeitskurven von Haas (Abb. 70), Puschin-Rjaschsky (Abb. 71) und Norsa (Abb. 72) zeigen das für ein ausgedehntes Mischkristallgebiet typische flache Minimum. Eine Verbindung Cu_2Zn existiert also sicher nicht.

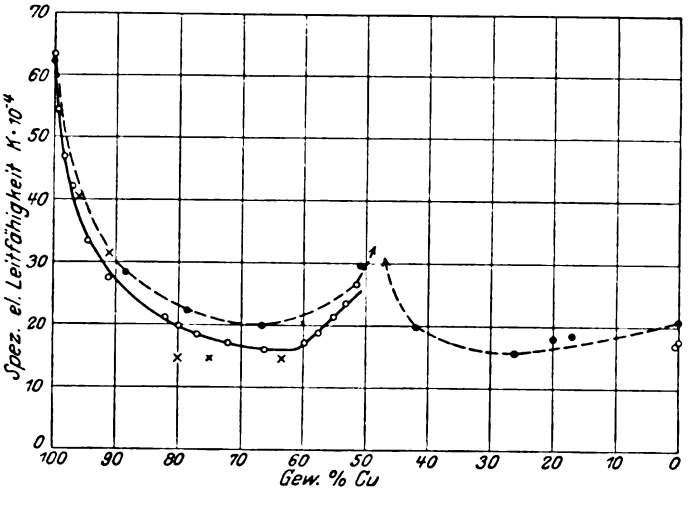


Abb. 70. Elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Zinklegierungen bei Raumtemperatur nach Matthiessen (1864), R. Haas (1895) und R. H. Weber (1899).
Zeichenerklärung: × Matthiessen. o Haas. ● Weber.

b) Die Zusammensetzung CuZn mit 50,0 Atom-% = 49,31 Gew.-% Cu.

Die Verbindung CuZn ist die am meisten umstrittene der vermuteten Kupfer-Zinkverbindungen (vgl. Tabelle 37). Existiert diese Verbindung tatsächlich, so ist es jedoch zunächst ausgeschlossen, daß sie sich direkt aus der Schmelze ausscheidet (bzw. daß sie unzersetzt schmilzt), da sich weder auf der Kurve des Beginns der Erstarrung ein Maximum befindet, noch sich die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung in einem Wendepunkt berühren. Nach Tabelle 12 kristallisiert eine Schmelze dieser Zusammensetzung in einem deutlichen Intervall. Das von O. Sackur (Abb. 5) angenommene Maximum auf der Solidus-Kurve ist gegenüber den zahlreichen anderen Befunden bedeutungslos.

Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß sich die Verbindung CuZn erst im festen Zustande bildet. Eine solche Annahme läge deshalb nahe, weil die β-Legierungen eine Um-

*) Vgl. Schulze, A.: Die elektrische und thermische Leitfähigkeit in Guertlers Handbuch der Metallographie, Bd. 2, Teil 2, H. 6. Berlin 1924: Gebrüder Borntraeger.

Digitized by Google

wandlung durchmachen (s. Abschnitt A, II, a), die man, wie von P. Saldau und J. Schmidt (Abb. 19) geschehen, damit erklären könnte, daß sich mit fallender Temperatur bei 470° die Verbindung CuZn nach der Gleichung $\beta + \gamma = CuZn$ bildet.

Die Leitfähigkeitsuntersuchungen von Haas und Weber sind für diese Frage bedeutungslos, da beide Verfasser in diesem Konzentrationsgebiet zu wenige Messungen ausgeführt haben. Aus der Kurve von Haas (Abb. 70) folgt nur, daß die Leitfähigkeit mit dem Auftreten der β-Kristallart steigt. Die Leitfähigkeitskurve und die Kurve des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von N. Puschin und W. Rjaschsky ist in Abbildung 71 wiedergegeben. Die Leitfähigkeitskurve wird von Puschin und Rjaschsky nicht besprochen; aus dem Maximum der Kurve des Temperaturkoeffizienten bei etwa 50 Atom-% Cu schließen sie auf die Verbindung CuZn.

In dem fraglichen Konzentrationsgebiet wurden Messungen gemacht mit Legierungen von 52, 50,7, 50 und 47 Atom-% Cu*) (Abbildung 71). Das Maximum der Leitfähigkeit wurde gefunden bei 50,7 Atom-% Cu*), während die Legierung mit 50 Atom-% Cu (der Zusammensetzung CuZn entsprechend) einen kleineren Wert

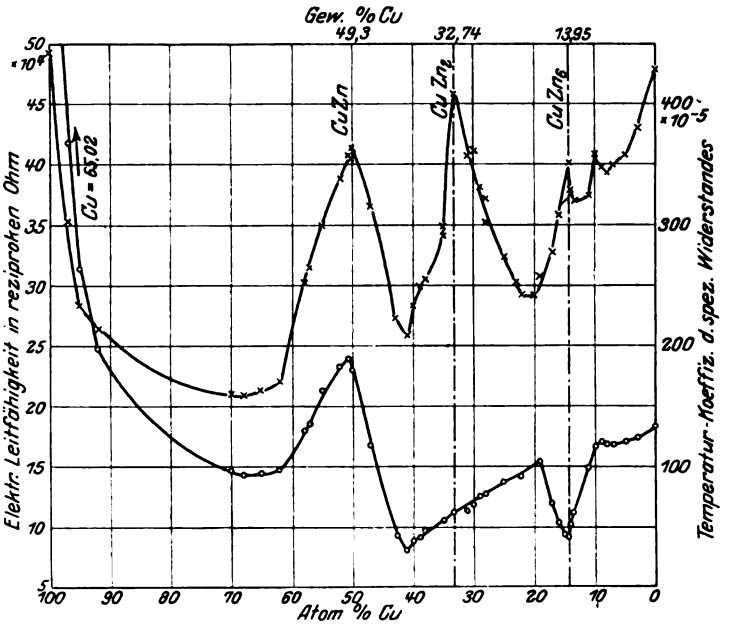


Abb. 71. Die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Kupfer-Zinklegierungen bei 25° nach N. Puschin und W. Rjaschsky (1913).

Zeichenerklärung: —o— Leitfähigkeit. —×— Temperaturkoeffizient.

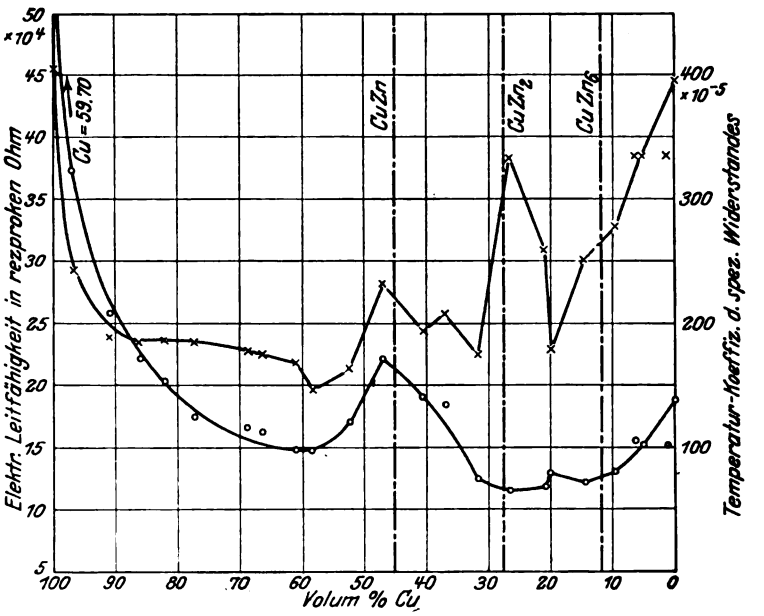


Abb. 72. Die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Kupfer-Zinklegierungen für Raumtemperatur nach L. Norsa (1912).

Zeichenerklärung: —o— Leitfähigkeit. —×— Temperaturkoeffizient.

*) 52 Atom-% Cu = 51,33 Gew.-% Cu,
50,7 Atom-% Cu = 50,14 Gew.-% Cu,
50,0 Atom-% Cu = 49,3 Gew.-% Cu,
47 Atom-% Cu = 46,30 Gew.-% Cu.

Digitized by Google

hat, was durch zwei verschiedene Messungen festgestellt wurde. Daraus folgt, daß die Konzentration des Maximums nicht der Verbindung CuZn, sondern einer kupferreicheren Legierung entspricht. Das Maximum selbst ist also nur dadurch hervorgerufen, daß dem an Zink gesättigten β-Mischkristall ein Höchstwert der Leitfähigkeit zukommt und daß durch die Gegenwart der γ-Kristallart die Leitfähigkeit abnimmt. Tatsächlich geht aus der Leitfähigkeitskurve hervor, daß mit wachsender Menge der β-Kristallart im $(\alpha+\beta)$-Gebiet und auch noch im β-Gebiet die Leitfähigkeit steigt, und daß sie im $(\beta+\gamma)$-Gebiet mit wachsender Menge der γ-Kristallart fällt, bis sie bei dem an Kupfer gesättigten γ-Mischkristall einen Mindestwert erreicht.

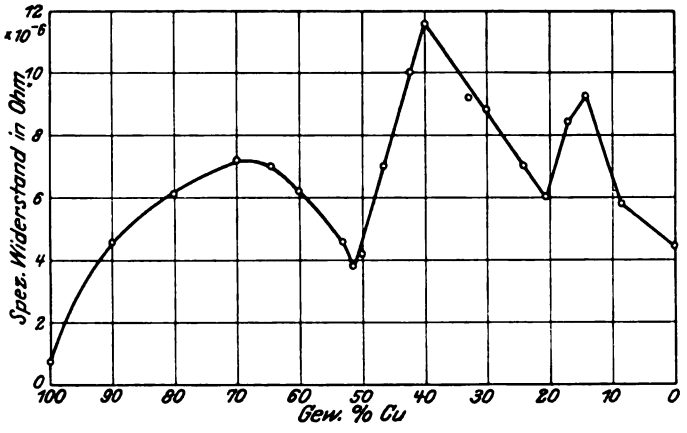


Abb. 73. Spezifischer elektrischer Widerstand der Kupfer-Zinklegierungen bei Raumtemperatur nach H. Imai (1922).

Aus dem Schaubild*) von L. Norsa (Abb. 72) lassen sich keine direkten Schlüsse ziehen, da zu wenige Messungen an Legierungen des fraglichen Konzentrationsgebietes vorliegen. Immerhin geht aus den gefundenen Daten hervor, daß die Leitfähigkeit in diesem Konzentrationsgebiet einen Höchstwert aufweist. Dasselbe gilt für den Temperaturkoeffizienten.

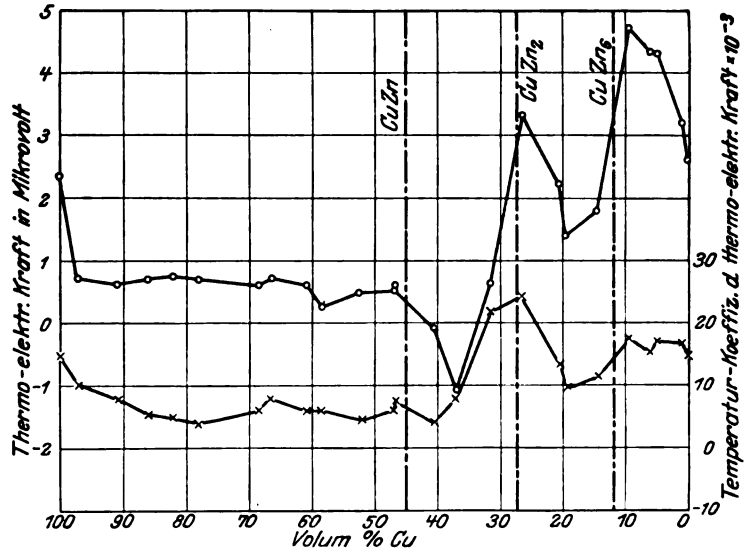


Abb. 74. Thermo-elektrische Kraft und ihr Temperaturkoeffizient der Kupfer-Zinklegierungen nach L. Norsa (1912).
Zeichenerklärung: —⊙— Thermokraft. —×— Temperaturkoeffizient.

Nach T. Matsuda (Abbildung 54) hat die Widerstandskurve ein Minimum (dem Leitfähigkeitsmaximum bei Puschin-Rjaschsky und Norsa entsprechend) bei etwa 51 Gew.-% Cu**), wohingegen eine Legierung mit 49,2 Gew.-% Cu (CuZn = 49,3 Gew.-% Cu) einen bedeutend höheren Widerstand hat. Matsuda nimmt danach an, daß das Minimum der $\beta(\beta+\gamma)$-Grenze entspricht, was weiter oben schon auf Grund der Messungen von Puschin-Rjaschsky gezeigt wurde.

*) Auf der Konzentrationsachse sind hier die Gehalte in Volumprozenten angegeben.
**) 51 Gew.-% Cu = 51,69 Atom% Cu.

Digitized by Google

Eine weitere Bestätigung für diese Annahme ist in den Widerstandsschaubildern von H. Imai (Abb. 73) und Haughton-Griffiths (Abb. 21) zu erblicken. Von allen Widerstandsmessungen sind diejenigen der zuletzt genannten Verfasser als die genauesten anzusehen, da sie durch lange Glühung und nachfolgendes sehr langsames Erkalten für die Einstellung des Gleichgewichtes sorgten.

Nach der vorstehenden Besprechung der Leitfähigkeits- und Widerstandskurven kann auf die Existenz einer Verbindung CuZn nicht geschlossen werden.

In den Kurven der thermoelektrischen Kraft und ihres Temperaturkoeffizienten (Abb. 74), die gleichfalls von Norsa gemessen wurde, sieht Norsa eine Bestätigung für das Vorhandensein der Verbindung CuZn. Abgesehen davon, daß Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit der Thermokraft von der Zusammensetzung nicht bekannt sind, zeigen die beiden Kurven u. E. keine Merkmale, die auf einen ausgezeichneten Wert der beiden Eigenschaften hinweisen.

Entgegen diesem Befunde haben neuerdings A. Westgren und G. Phragmén[89]) (1925) auf Grund von Röntgenuntersuchungen an den drei verwandten Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, und Au-Zn die Existenz der Verbindung CuZn bejaht. Aus Pulverphotogrammen der drei β-Kristallarten schlossen die Verfasser, daß das Gitter aus zwei einfachen kubischen Gittern aufgebaut ist, die einander zentrieren (CsCl-Struktur). „Es ist also aus zwei Gruppen von Atomen aufgebaut, die strukturell gleichwertig sind, und man kann demgemäß annehmen, daß die β-Phasen feste Lösungen sind, die als Basis die Verbindungen CuZn, AgZn und AuZn besitzen.“ *) Da die Kupfer- und Zinkatome sich jedoch sehr wenig in ihrem Beugungsvermögen unterscheiden, so konnte aus den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung an den β-(CuZn)-Legierungen selbst allerdings nicht geschlossen werden, ob der β-(CuZn)-Mischkristall als eine ideale feste Lösung oder als eine ideale chemische Verbindung angesehen werden kann. Der Schluß, daß eine Verbindung CuZn existiert, konnte also nur indirekt aus der analogen Struktur der β-(AgZn)- und β-(AuZn)-Kristallarten gezogen werden.

Westgren-Phragmén weisen jedoch selbst auf die dieser Annahme widersprechende Tatsache hin, daß eine Legierung mit 50 Atom-% Cu (49,3 Gew.-% Cu) bei Raumtemperatur aus zwei Kristallarten, β und γ, besteht (s. auch Tabelle 16). Will man nun doch die Existenz der Verbindung CuZn aufrechterhalten, so muß man mit Westgren-Phragmén und A. E. van Arkel[130]) (1926) die Annahme machen, daß die Verbindung nur stabil ist, durch einen gewissen Überschuß an Kupfer, der gelöst ist, eine Annahme, die mit unseren Anschauungen vom chemischen Individuum in Widerspruch steht.

Wie unter Abschnitt A, I, b, S. 28, ausgeführt ist, wollen P. Saldau und J. Schmidt[33]) (1925) gezeigt haben, daß eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn entgegen früheren Feststellungen doch homogen ist. Zur Entscheidung dieser Frage sind Versuche angestellt worden, über die im experimentellen Teil dieser Arbeit berichtet wird (s. S. 115)**).

c) Die Zusammensetzung Cu_2Zn_3 mit 40,00 Atom-% Cu = 39,37 Gew.-% Cu.

Hinsichtlich dieser Verbindung besteht unter den früheren Zusammenfassungen von Guertler, Tafel und Bornemann eine gute Übereinstimmung (Tabelle 37). Bei den drei

*) Nach Westgren-Phragmén gelten folgende Definitionen: „In einer idealen chemischen Verbindung sind strukturell gleichwertige Atome chemisch identisch. In einer idealen festen Lösung sind alle Atome strukturell gleichwertig.“

**) Auf Grund von Überlegungen über die Elektronenabsättigung gelangt W. Hume-Rothery[131]) (1926) zu der Annahme der Verbindung CuZn.

Digitized by Google

Autoren und auch bei anderen Forschern, die sich experimentell mit dieser Frage befaßt haben ist die Annahme, daß die Verbindung Cu_2Zn_3 besteht, vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, daß eine Schmelze dieser Zusammensetzung bei konstanter Temperatur erstarrt. Bei der Zusammenstellung aller vorhandenen thermischen Daten (Abschnitt A, I, b, 6, S. 26) ist gezeigt worden, daß diese Annahme damals noch nicht durch den Versuch als gesichert anzusehen war. Eigene Untersuchungen (Abschnitt D, III, e, S. 117) haben jedoch endgültig bestätigt, daß eine Schmelze mit 39 bis 40% Cu ohne Intervall erstarrt. Auch ist die Forderung erfüllt, daß eine Legierung der verlangten Zusammensetzung homogen ist.

Als weitere Merkmale sind die große Sprödigkeit und die maximale Härte, die vielen intermetallischen Verbindungen eigen sind, angeführt worden. Diese Merkmale können jedoch ebensowenig als beweiskräftig gelten wie die mit verwandten Systemen vorhandene Analogie des Formeltypus.

Aus dem Leitfähigkeitsschaubild lassen sich keine Schlüsse ziehen. Die Leitfähigkeitskurve und die Kurve des Temperaturkoeffizienten von Puschin-Rjaschsky (Abb. 71) weist bei etwa 40% Cu ein Minimum auf, das einem Maximum in den Widerstandskurven von Matsuda (Abb. 54) und Imai (Abb. 73) entspricht. Das Leitfähigkeitsschaubild von Norsa (Abb. 72) weicht hierin sehr wesentlich ab. Offenbar handelt es sich bei den ausgezeichneten Punkten der Schaubilder Abb. 54, 71 und 73 um die $\gamma(\beta + \gamma)$-Grenze, die nach unseren Untersuchungen bei 41% Cu liegt (s. S. 119), so daß der etwa vorhandenen Verbindung Cu_2Zn_3 kein ausgezeichneter Leitfähigkeitswert zukommen würde.

Eine Bestätigung für das Bestehen der Verbindung Cu_2Zn_3 wollen K. Bornemann und K. Wagenmann[134]) (1914) durch Leitfähigkeitsmessungen an Kupfer-Zinklegierungen im flüssigen Zustande erbracht haben. Sie schließen aus ihren Leitfähigkeitsisothermen, daß die Molekülart Cu_2Zn_3 bereits in der Schmelze vorhanden ist und kurz oberhalb des Schmelzpunktes nur wenig dissoziiert ist. Zu demselben Schluß kommen K. Bornemann und F. Sauerwald[135]) (1922) auf Grund von Dichtemessungen an Kupfer-Zinkschmelzen, da die Kurve des spezifischen Volumens für 1000° eine, gegenüber den aus der Mischungsregel sich ergebenden Volumwerten, geringe Kontraktion aufwe ist, die den größten Wert im Gebiet der Legierungen mit etwa 40% Cu hat.

Zusammenfassend kann man sagen, daß nach der alten Molekularvorstellung eine Verbindung Cu_2Zn_3 nach dem Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild wohl möglich ist und auch wohl meist angenommen wird.

Demgegenüber stehen die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen von Westgren und Phragmén. Diese Forscher kommen zu dem Ergebnis, daß γ-Messing kubisch ist, und daß der Elementarwürfel aus 52 Atomen aufgebaut ist. „Diese 52 Atome können nicht strukturell gleichwertig sein*), und demgemäß muß die γ-Phase als eine feste Lösung in einer chemischen Verbindung angesehen werden. Die Formel der in diesen Fällen grundlegenden chemischen Verbindung muß insgesamt eine Atomzahl umfassen, die gleich 52 oder einem darin eingehenden ganzzahligen Faktor ist. Die in der Literatur, ja sogar teilweise in den metallographischen Lehrbüchern für die γ-(CuZn)-Phase angegebene Formel Cu_2Zn_3 ist also völlig ausgeschlossen. Es ist jedoch unmöglich, endgültig zu sagen, welche Formel diese Verbindung hat, solange nichts über die Funktion der Atome im Gitter bekannt ist.“ Sie nehmen dafür die Formel Cu_4Zn_9 an, da diese Zusammensetzung in das Gebiet der homogenen γ-Kristalle falle (s. Verbindung Cu_4Zn_9, S. 79).

*) Siehe Anm. 1 S. 77.

Digitized by Google

d) Die Zusammensetzung $CuZn_2$ mit 33,33 Atom-% Cu = 32,74 Gew.-% Cu.

Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild sagt über die Entstehung einer Verbindung $CuZn_2$ nichts aus. Trotzdem hat seit langem eine gewisse Vorliebe für diese Verbindung bestanden (vgl. Tabelle 36). In neuerer Zeit haben Puschin und Rjaschsky, Norsa, R. H. Weber und K. Greulich[136]) (1920) und H. Endo[137]) (1925) auf die Möglichkeit ihrer Existenz hingewiesen.

In den Leitfähigkeitsschaubildern von Puschin-Rjaschsky (Abb. 71) und Norsa (Abb. 72) tut sich eine Legierung dieser Zusammensetzung durch einen ausgesprochenen Höchstwert des Temperaturkoeffizienten kund, während die Kurve der Leitfähigkeit, abgesehen davon, daß sie in beiden Schaubildern stark voneinander abweicht, keinen ausgezeichneten Punkt bei dieser Konzentration hat.

Auf der Widerstandskurve von Imai (Abb. 73), die der Kurve der Leitfähigkeit von Puschin-Rjaschsky sehr ähnelt, macht sich ebenfalls keine Unstetigkeit bei dieser Konzentration bemerkbar.

Weber-Greulich und Endo haben die Magnetisierbarkeit der Kupfer-Zinklegierungen untersucht und sind zu sehr ähnlichen Ergebnissen gelangt (Abb. 75). Die Verfasser schließen aus dem überraschend hohen Diamagnetismus der Legierung mit etwa 33% Cu auf die Existenz der Verbindung $CuZn_2$. Es ist jedoch eher anzunehmen — aus Gründen, die allerdings noch nicht bekannt sind —, daß diese Eigenschaft und ein etwa vorhandener Leitfähigkeitshöchstwert ein Charakteristikum der an Zink gesättigten γ-Kristallart ist. Westgren-Phragmén, die aus anderen Gründen auf eine Verbindung innerhalb des γ-Gebietes hinweisen (s. Abschnitt C), halten, wie schon erwähnt, eine Verbindung Cu_4Zn_9 für nicht ausgeschlossen.

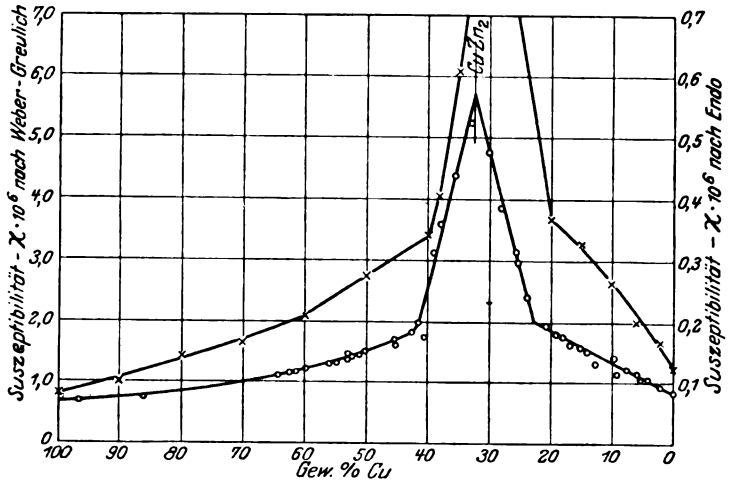


Abb. 75. Magnetische Suszeptibilität der Kupfer-Zinklegierungen nach Weber-Greulich (1920) (—o—) und Endo (1925) (—×—).

e) Die Zusammensetzung Cu_4Zn_9 mit 30,76 Atom-% Cu = 30,18 Gew.-% Cu.

Diese Verbindung ist von Westgren-Phragmén auf Grund von Untersuchungen der Röntgenstruktur angenommen worden, (s. S. 78 und Abschnitt C, II, c, S. 82). Da eine Legierung dieser Zusammensetzung jedoch aus den beiden Kristallarten γ und ε besteht (s. Abb. 149, 150), so ist ihre Existenz ausgeschlossen.

f) Die Zusammensetzung $CuZn_4$ mit 20,0 Atom-% Cu = 19,56 Gew.-% Cu.

Die Verbindung $CuZn_4$, die ihrer Zusammensetzung nach in das Gebiet der ε-Kristallart fällt, ist in neuerer Zeit nur von V. Jareš[39]) (1919) (s. Abschnitt A, I, b, 17, S. 34) und von D. Hanson und M. L. V. Gayler[138]) (1925) angenommen worden. Westgren-Phragmén haben jedoch festgestellt, daß die ε-Kristallart eine ideale feste Lösung ist (s. Abschnitt C, II, d, S. 83).

Digitized by Google

g) Die Zusammensetzung $CuZn_6$ mit 14,29 Atom-% Cu = 13,95 Gew.-% Cu.

Puschin-Rjaschsky haben diese Verbindung auf Grund von Unstetigkeiten auf der Leitfähigkeitskurve und der Kurve des Temperaturkoeffizienten angenommen (Abb. 71). Zu demselben Schluß kommt Norsa (Abb. 72), obgleich seine Kurven keinen Anhalt dafür bieten können. Die ausgezeichneten Punkte der Kurven von Puschin-Rjaschsky, deren Konzentration mit dem von Imai gefundenen Maximum des elektrischen Widerstandes (Abb. 73) zusammenfällt, entsprechen ihrer Zusammensetzung nach sehr nahe dem an Zink gesättigten ε-Mischkristall (nach unseren Versuchen, Abschnitt D = 13,5% Cu), so daß es näher liegt, die Richtungsänderung der Kurven mit dem Auftreten der η-Kristallart zu erklären, als eine Verbindung anzunehmen.

IV. Schlußwort.

Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor, daß die nach der Molekularvorstellung angenommenen Verbindungen, mit Ausnahme der Verbindung Cu_2Zn_3, die als einzige nach dem Gleichgewichtsschaubild möglich wäre, nicht existieren. Die Unstetigkeiten auf den Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, auf Grund deren früher die Verbindungen CuZn, $CuZn_2$ und $CuZn_6$ angenommen wurden, treten ganz offensichtlich an den Grenzen von Zustandsfeldern auf, so daß die Richtungsänderungen dieser Kurven einfach mit dem Auftreten neuer Kristallarten erklärt werden können. Daraus folgt weiter, daß die von Le Chatelier-Guertler angegebenen Regeln (S. 73) in der jetzigen Fassung auf ein so kompliziert aufgebautes System, wie es das Cu-Zn-System ist, nicht ohne weiteres anzuwenden sind.

Der Molekularauffassung steht die Auffassung von Westgren-Phragmén gegenüber, daß das chemisch Kennzeichnende der metallischen Phasen nicht in irgendwelchen Molekülarten zu suchen ist, sondern im Typus des Kristallgitters. Bei der Besprechung der Verbindungen CuZn und Cu_4Zn_9, die von diesen Verfassern nach sorgfältigen Röntgenuntersuchungen angenommen wurden, konnte indessen gezeigt werden, daß ihre Existenz mit dem Phasenschaubild in Widerspruch ist. Weiteren Röntgenuntersuchungen wird es vorbehalten sein, hier größere Klarheit zu schaffen.

C. Die Röntgenstruktur der Kupfer-Zinklegierungen.

I. Einleitung.

Untersuchungen über die Gitterstruktur der Kupfer-Zinklegierungen sind veröffentlicht worden von S. Nishikawa und G. Asahara[139]) (1920), Mary R. Andrews[140]) (1921), E. C. Bain[141]) (1923), E. A. Owen und G. D. Preston[82]) (1923) sowie A. Westgren und G. Phragmén[89]) (1925). Die Arbeit von Nishikawa-Asahara hat nur orientierenden Charakter. Bain bestimmte die Dimensionen der α-Kristallart und Andrews sowie Owen-Preston analysierten das Kupfer-Zinksystem in seinem ganzen Bereich. Die letzteren Untersuchungen sind jedoch hinsichtlich des γ-Messings unvollständig, da Andrews diese Kristallart offenbar vollkommen übersehen hat, während es Owen-Preston nicht gelang, ihre Kristallform zu bestimmen. Westgren-Phragmén studierten die Struktur und die Gitterabmessungen aller bei Raumtemperatur stabilen Kristallarten sehr eingehend und versuchten eine Deutung dieser Gitter. In verschiedenen anderen Mitteilungen[132, 133, 142, 143]) (1924, 1925, 1926) weisen sie auf die Analogie gewisser Strukturen mit denen in anderen Systemen hin.

Digitized by Google

II. Die einzelnen Versuchsergebnisse.

a) Die α-Kristallart.

Andrews untersuchte die Gitterstruktur der Legierungen mit 80, 69 und 63% Cu nur qualitativ und stellte fest, daß diesen Legierungen das Kupfergitter, ein flächen-zentrierter Würfel, eigen ist. Bain bestimmte für eine Legierung mit 70% Cu die Kantenlänge des Elementarwürfels (Tabelle 38). Von Owen-Preston wurden verschiedene Legierungen mit abnehmendem Kupfergehalt untersucht. Die Legierungen kamen in Form von gewalzten Plättchen von 0,3 mm Dicke, die 30 Minuten bei 600° geglüht und darauf abgeschreckt waren, zur Prüfung. Die Bestimmungen ergaben für alle Legierungen des α-Gebietes das für Kupfer charakteristische flächenzentrierte kubische Gitter. Die Zinkaufnahme, die also durch einfache Substitution der Kupferatome erfolgt, verursacht eine Aufweitung des Gitters, die aus Tabelle 38 hervorgeht. Westgren-Phragmén kommen hinsichtlich der Struktur der α-Legierungen zu demselben Ergebnis wie Owen-Preston: Die α-Kristalle sind hiernach ideale feste Lösungen von Zink in Kupfer*). Die Strukturbestimmung wurde an Hand von Pulverphotogrammen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt (s. Tabelle 38 und Abb. 76), die Legierungen waren nicht wärmebehandelt.

Tabelle 38. B = Bain, O u. P = Owen u. Preston, W u. P = Westgren u. Phragmén.

Legierung Gew.-% Cu	Gitterparameter a Å	Verfasser	Legierung Gew.-% Cu	Gitterparameter a Å	Verfasser
100,00	3,60	B	72,91	3,658	O u. P
100,00	3,605	O u. P	70,00	3,668	O u. P
100,00	3,610	W. u. P	70,00	3,68	B
88,65	3,633	O u. P	67,8	3,688	W u. P
79,23	3,657	O u. P	61,27	3,698	O u. P

b) Die β-Kristallart.

Andrews stellte nur fest, daß dem β-Messing ein raumzentriertes Gitter zukommt. Von Owen-Preston wurde dieses Ergebnis bestätigt. Sie untersuchten zwei Proben einer Legierung mit 51,5% Cu, die bei 550° bzw. 400° in Wasser abgeschreckt waren. Jeder der beiden verschieden behandelten Proben wurde zweimal untersucht. Der Gitterparameter betrug im Mittel 2,950 Å und 2,958 Å für das erste, 2,953 Å und 2,946 Å für das zweite Probestück. Da die Spektren der bei 550° bzw. 400° abgeschreckten Proben nicht voneinander zu unterscheiden waren, schlossen die Verfasser, daß die Umwandlung mit einer Strukturänderung nicht verbunden ist. Gegen diesen Schluß mag eingewendet werden, ob die Umwandlung überhaupt durch ein Abschrecken unterdrückt werden kann. Neuerdings haben jedoch v. Göler-Sachs**) durch Röntgenuntersuchungen bei den Temperaturen der β-Umwandlung festgestellt, daß die β-Umwandlung keine Veränderung des Röntgenbildes hervorruft. In Übereinstimmung mit dem Zustandsschaubild konnten Owen-Preston röntgenographisch bestätigen, daß eine Legierung mit 56,3% Cu, die bei 750° abgeschreckt war, nur aus der β-Kristallart besteht, daß sie dagegen, wenn sie bei 500° bzw. 400° geglüht war, aus den beiden Kristallarten α und β aufgebaut ist.

Nach Westgren-Phragmén besitzt die β-Kristallart eine vielen Halogensalzen eigentümliche Struktur, nämlich zwei einfache kubische Gitter ($a = 2{,}945$ Å), die einander zentrieren

*) Siehe Anm. S. 77. **) Siehe Anm. 1 S. 61.

Digitized by Google

(CsCl-Typ) (Abb. 76). Die Verfasser halten daher die β-Kristallart für einen Mischkristall auf der Basis der Verbindung CuZn. Es ist schon darauf hingewiesen worden (S. 77), daß dieser Schluß nur möglich war im Hinblick auf eine Analogie des Röntgenphotogramms des β-Messings mit den Photogrammen der gleichzeitig untersuchten β(Ag-Zn)- und β(Au-Zn)-Phasen. Da nämlich die Cu- und Zn-Atome sich in ihrem Beugungsvermögen nur sehr wenig unterscheiden, konnte aus dem Photogramm der β(Cu-Zn)-Phase allein nicht geschlossen werden, ob β-Messing als eine ideale feste Lösung angesehen werden kann oder nicht. Die von W. Rosenhain[144]) (1923) vertretene Ansicht, daß das β-Messing aufgefaßt werden kann als eine feste Lösung von Zinkatomen in einer, für sich allein allerdings nicht beständigen Kupfermodifikation mit einem raumzentrierten Gitter, wird also von Westgren-Phragmén nicht geteilt. Mit der Annahme der Verbindung CuZn steht jedoch die Tatsache, auf welche die Verfasser selbst schon hingewiesen haben, in Widerspruch, daß eine Legierung dieser Zusammensetzung im Gleichgewichtszustand gar nicht homogen ist, sondern aus einem Gemenge von β- und γ-Kristallen besteht (s. S. 77).

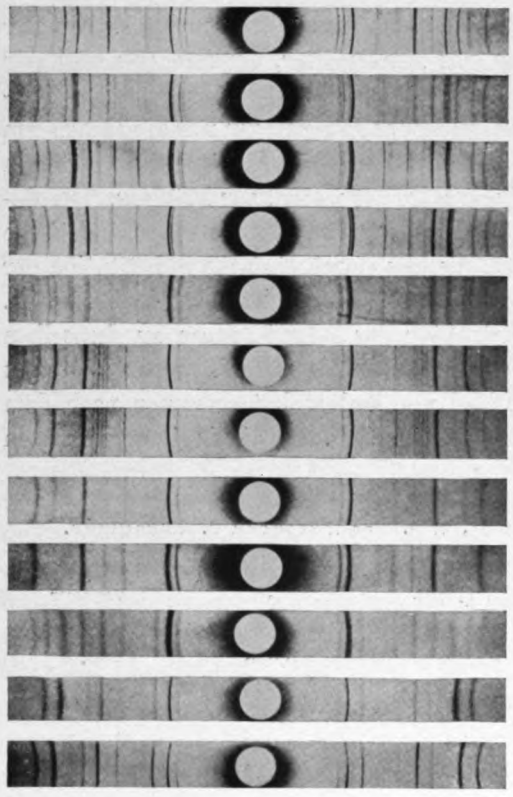


Abb. 76. Pulverphotogramme von Kupfer-Zinklegierungen nach Westgren und Phragmén (1925).

c) Die γ-Kristallart.

Einer Legierung mit 37% Cu schrieb Andrews ein raumzentriertes kubisches Gitter zu. Owen-Preston gelang eine eindeutige Bestimmung der Gitterstruktur nicht. Ihre Beobachtungen an einer Legierung mit 32,8% Cu stehen am besten in Einklang mit der Annahme eines rhomboedrisch hexagonalen Gitters mit einem Parameter von 4,136 Å und einem Achsenverhältnis 0,649. Westgren-Phragmén bewiesen an Hand von Laue- und Pulverphotogrammen (Abb. 76 und 77), daß γ-Messing kubisch ist. Die Gitterkonstanten der γ-Legierungen werden wie diejenigen der α-Legierungen bei Zunahme des Zinkgehaltes größer. Für die drei Legierungen mit 38,3, 35,3 und 32,3% Cu ist der Parameter 8,858, 8,861 bzw. 8,887 Å. Die Zahl der Atome im Elementarkörper berechnet sich zu 52. Da diese Atome nicht strukturell gleichwertig sein können, so muß die γ-Kristallart als eine feste Lösung in einer chemischen Verbindung aufgefaßt werden. Solange die Funktion der Atome im Gitter jedoch noch unbekannt ist, kann eine Formel nicht angegeben werden. Da aber mindestens drei Gruppen strukturell gleichwertiger Atome im Gitter auftreten müssen*) und es hierfür viele verschiedene

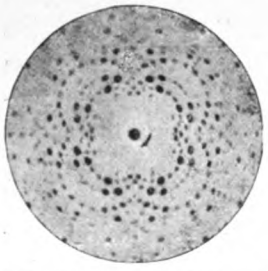


Abb. 77. Laue-Photogramm von γ-Messing nach Westgren und Phragmén (1925).

*) „Die einzige Möglichkeit, die 52 Atome in zwei Gruppen strukturell gleichwertiger Atome zu teilen, ist das Verhältnis 4 : 48. Das führt jedoch zu Formeln vom Typus AB_{12} und $A_{12}B$ die ihrer Zusammensetzung nach weit aus dem Gebiet der γ-Kristallart herausfallen."

Digitized by Google

Kombinationen gibt, so ist das Gitter der γ-Kristallart noch nicht vollkommen geklärt. Möglich ist nach Westgren-Phragmén die Formel Cu_4Zn_9 (s. darüber S. 79).

d) Die ε-Kristallart.

Nach Andrews haben Legierungen mit 21 und 18% Cu, die in das Gebiet der ε-Kristallart fallen, ein rhomboedrisches Gitter. Owen-Preston stellten dagegen fest, daß einer Legierung mit 19,91% Cu ein dichtgepacktes hexagonales Gitter mit den Konstanten 2,718 Å und 4,294 Å und dem Achsenverhältnis 1,585 eigen ist. Westgren-Phragmén, die dieses Ergebnis bestätigt haben, sehen die ε-Phase als eine ideale feste Lösung an, da ihr Röntgenphotogramm vollkommen den Photogrammen der ε-Phasen der Ag-Zn- und Au-Zn-Legierungen entspricht, bei denen keine andere Deutung möglich ist.

e) Die η-Kristallart.

Die η-Kristallart ist nach Westgren-Phragmén als eine ideale feste Lösung von Kupfer in Zink aufzufassen. Ihr Gitter ist demnach das gleiche wie das Gitter des Zinks: dichtgepackt hexagonal mit einem Achsenverhältnis von etwa 1,9.

Die Gitter der ε- und η-Kristallart sind also von derselben Art und unterscheiden sich nur in dem Verhältnis ihrer Gitterkonstanten: die ε-Kristallart entspricht dem Mg-Typus (Achsenverhältnis 1,6), der aus Kugeln aufgebaut ist, die η-Kristallart entspricht dem Zn-Typus (Achsenverhältnis 1,9), den man sich aus Ellipsoiden aufgebaut denken kann. Dieser Unterschied tut sich durch die verschiedene Lage der einzelnen Interferenzen zueinander kund (Abb. 76). Wenn Atome des Zinkgitters in genügender Menge durch Kupferatome ersetzt werden, ändert sich das Gitter von einem zum andern der beiden hexagonalen Gittertypen, von denen der Mg-Typus wiederum eine gewisse Ähnlichkeit mit einem regulären Gitter hat. Die ε-Phase stellt danach einen Übergang vom hexagonalen Zink zum regulären Kupfer dar.

III. Schlußwort.

Zusammenfassend kann man über die Arbeiten, die die Röntgenstruktur der Kupfer-Zinklegierungen zum Gegenstand haben, sagen, daß nach der grundlegenden Arbeit von Westgren-Phragmén der Gittertypus der verschiedenen Kristallarten zweifelfrei ist. Offen ist nur noch die Deutung des Gitteraufbaues des β- und γ-Messings.

In der Tabelle 39 sind die heute als sicher anzusehenden Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 39.

Kristallart	Gittertypus	Konstanten	Verfasser
Cu	flächen-zentrierter Würfel	3,610 Å	Westgren-Phragmén
α	flächen-zentrierter Würfel	3,688 Å (67,8% Cu)	Westgren-Phragmén
β	raum-zentrierter Würfel (CsCl-Typus?)	2,945 Å	Westgren-Phragmén
γ	kubisch, mit 52 Atomen im Elementargitter	8,858 Å (38,3% Cu) 8,861 Å (35,3% Cu) 8,887 Å (32,3% Cu)	Westgren-Phragmén
ε	hexagonal (Mg-Typus)	2,718 Å und 4,294 Å (19,91% Cu) Achsenverhältnis = 1,585	Owen-Preston
η	hexagonal (Zn-Typus)	Achsenverhältnis = $\sim$ 1,9	Westgren-Phragmén
Zn	hexagonal	2,670 Å und 4,966 Å Achsenverhältnis = 1,860	A. W. Hull[145])

Digitized by Google

D. Eigene Untersuchungen zur endgültigen Festlegung der noch zweifelhaften Teile des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes der Kupfer-Zinklegierungen.

I. Einleitung.

In den vorstehenden Teilen A bis C dieser Abhandlung sind sämtliche Arbeiten, die sich mit dem Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen, d. h. dem Phasenschaubild, der Frage nach der Existenz von Verbindungen und der Gitterstruktur, befassen, besprochen worden. Die kritische Besprechung der Arbeiten, die das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild behandeln (Abschnitt A), führte zur Aufstellung eines Kombinationsschaubildes (Abb. 23), das in zahlreichen Einzelheiten noch Unklarheiten quantitativer Art aufweist. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sollten die noch zweifelhaften Fragen klären, um so zu einem Zustandsschaubild zu gelangen, das nach den früheren Arbeiten und der eigenen Untersuchung, die den Charakter einer quantitativen Ergänzung hat, als endgültig angesehen werden kann.

Es handelt sich um folgende noch offene Fragen (vgl. Abschnitt A und Abb. 23):

1. Ist die im α-Mischkristallgebiet vermutete Umwandlung tatsächlich vorhanden? (vgl. Abschnitt A, II, c).

2. Wie verläuft die $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve von 600° bis 905° und von Raumtemperatur bis 453°? (vgl. Abschnitt A, I, b, 4).

3. Wie ist der Verlauf der $\beta(\beta+\gamma)$-Grenzkurve von 600° bis 833° und von Raumtemperatur bis 470°? (vgl. Abschnitt A, I, b, 7)*).

4. Ist die β-Umwandlung eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta' \rightleftarrows \beta''$ (Jitsuka, Abb. 15), oder nur eine einfache, wie allgemein angenommen wird? (vgl. Abschnitt A, II, a, 1).

5. Ist die Peritektikale GH (β + Schmelze $\rightleftarrows \gamma$) eine wahre Peritektikale (Jitsuka, Abb. 15), oder gibt es in dem fraglichen Konzentrationsgebiet eine Schmelze, die bei konstanter Temperatur erstarrt? (Shepherd, Tafel, Parravano, Imai, Abb. 4, 6, 10, 14) (vgl. Abschnitt A, I, b, 6).

6. Wie verläuft die $\gamma(\beta+\gamma)$-Grenzkurve? (vgl. Abschnitt A, I, b, 8).

7. Ferner sind durch thermische und mikroskopische Untersuchung der Zustandsänderungen der Legierungen mit 33 bis 0% Cu die in diesem Gebiet noch zweifelhaften Fragen zu klären (vgl. Abschnitt A, I, b, 10 bis 18).

II. Experimentelles.

a) Herstellung der Schmelzen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen diente Elektrolytkupfer**) und reinstes Zink „Kahlbaum" in Rundstangen.

Um den Abbrand des Zinks möglichst zu vermindern, wurde das Zink zuerst unter einer Boraxdecke geschmolzen und das Kupfer in etwa erbsengroßen Stücken nach und nach zugegeben. Dabei wurde unter dauernder Temperaturkontrolle die Temperatur nach Bedarf konstant gehalten oder langsam erhöht, bis alles Kupfer gelöst war. In allen Fällen kamen Biskuitporzellantiegel zur Verwendung. Die Einwage betrug stets 250 g.

---

*) Der Verlauf dieser Kurve unterhalb der β-Umwandlung ist maßgebend für die Beantwortung der Frage, ob eine Verbindung CuZn existiert oder nicht (vgl. Abschnitt B, III, b).

**) Der Firma Hirsch, Kupfer- und Messingwerke Aktiengesellschaft, Berlin, sei auch an dieser Stelle für die bereitwillige kostenlose Überlassung des Elektrolytkupfers bestens gedankt.

Digitized by Google

b) Abkühlungskurven.

Zur Aufnahme der Abkühlungskurven wurden die Schmelzen im Ofen erkalten gelassen, der je nach der gewünschten Abkühlungsgeschwindigkeit geöffnet oder abgedeckt war. Für die thermische Untersuchung der Umwandlungen im festen Zustande wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit in besonderer Weise geregelt. Für Temperaturmessungen dienten von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichte Platin-Platin/Rhodium-Thermoelemente (für Temperaturen oberhalb 600°) und ebenfalls geeichte Silber-Konstantan-Thermoelemente. Zur Beobachtung der Erstarrungserscheinungen wurden Zeit-Temperaturkurven durch subjektive Beobachtung am Millivoltmeter aufgenommen. Die Umwandlungen im festen Zustand wurden mit Hilfe von Zeit-Temperaturkurven und von Zeitdifferenz-Temperaturkurven (Osmondsche Kurven) unter Anwendung eines Chronographen studiert.

c) Gießen.

Die im Ofen erkalteten Reguli wiesen sehr grobes Korn auf, wodurch die Einstellung des Gefügegleichgewichts außerordentlich erschwert wurde. Beispielsweise war es selbst durch tagelanges Glühen einer Legierung mit 33% Cu nicht möglich, die letzten Anteile der ε-Kristallart in Lösung zu bringen. Zur Festlegung der Löslichkeitskurven nach der Abschreckmethode wurden daher in allen Fällen neue Legierungen erschmolzen. Die Schmelzen, ebenfalls 250 g, wurden dabei auf Temperaturen 100 bis 150° oberhalb der Temperatur des Beginns der Erstarrung erhitzt und zu Rundstäben von 150 mm Länge und 15 mm Durchmesser vergossen. Die Kokille bestand aus weichem Eisen und hatte eine Wandungsstärke von 10 mm. Die Stäbe erwiesen sich als vollkommen dicht. Vor der Weiterverwendung wurden sie auf etwa 13 mm Durchmesser abgedreht oder abgefeilt.

d) Wärmebehandlung.

Die Glühungen*) erfolgten in horizontalen Röhrenöfen. Die Temperaturkonstanz während längerer Glühungen wurde durch Anwendung eines Temperaturreglers von Heraeus-Hanau gewährleistet. Das Glühen der Proben geschah ohne Anwendung einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre, und zwar aus folgenden Gründen:

L. Guillet und M. Ballay[146]) (1922) untersuchten den Einfluß der Natur der Glühatmosphäre auf die Geschwindigkeit der Zinkverdampfung an gleich großen Proben einer Legierung mit 55,20% Cu, die 6 Stunden lang bei 800° erhitzt wurden. Sie fanden bei Anwendung von Luft einen Gewichtsverlust von 1,19%, bei Stickstoff einen solchen von 7,88%, bei Kohlendioxyd 10,58% und bei Wasserstoff 10,57%. Sie beobachteten also, daß die Verdampfung des Zinks in einem oxydierenden Mittel wie Luft verzögert wird, und zwar durch Bildung eines Oxydhäutchens. In den anderen Gasen wurde ein solches Häutchen nicht gebildet, so daß die Verdampfung nicht gehemmt wurde.

D. Jitsuka[23]) (1925) stellte an zahlreichen Proben verschiedener Zusammensetzung fest, daß der Gewichtsverlust im Vakuum (Probe im luftleeren Röhrchen) fast durchweg etwas größer ist als in Luft (Probe im geschlossenen, luftgefüllten Röhrchen) und führte diese Erscheinung ebenfalls auf die Bildung einer Schicht von Zinkoxyd bei der Glühung in Luft zurück, die eine beträchtliche Verdampfung verhindert. Er konnte weiterhin zeigen — was auch von uns bestätigt wurde —, daß die Verdampfung des Zinks und die damit einhergehenden Veränderungen des Feingefüges nur Oberflächenerscheinungen sind und daß sie bei den angewendeten kurzen Glühdauern nach dem Inneren der Probe nicht fortschreitet.

*) Weitere Einzelheiten über die Wärmebehandlung siehe bei den einzelnen Abschnitten unter D, III.

Digitized by Google

Das Abschrecken geschah in der Regel, sofern im folgenden keine weiteren Angaben gemacht werden, durch möglichst schnelles Herausziehen der Probe aus dem Ofen. Bei den einzelnen Wärmebehandlungen ist die Temperatur des Abschreckmittels (Wasser, Eiswasser oder Kältemischung) jedesmal angegeben. Handelte es sich darum, die Abschreckung mit größtmöglicher Geschwindigkeit zu vollziehen — wie bei der Bestimmung der $\beta(\alpha+\beta)$- und $\beta(\beta+\gamma)$-Grenzkurven —, so gelangte ein selbstgebauter Abschreckofen nach W. Rosenhain[147]) (1908) zur Verwendung. Es wurde dann stets so verfahren, daß das Probestück zunächst in Luftatmosphäre geglüht und der Ofen erst kurz vor dem Abschrecken schnell evakuiert wurde, wobei die Temperatur sich nicht änderte. Im Rosenhain-Ofen wurde immer mit Eiswasser abgeschreckt.

Die Anwendung von geschlossenen Röhrchen, wie sie zur Wärmebehandlung von Messing vielfach empfohlen wurde, verbot sich bei Verwendung des Rosenhain-Ofens von selbst. Im anderen Falle wurde darauf verzichtet, um die Abschreckwirkung möglichst wenig zu beeinträchtigen.

Die Einstellung des Gleichgewichtes erforderte bei den gegossenen Proben nur verhältnismäßig kurze Zeit. Durch Vorversuche wurde festgestellt, welche Glühdauer unbedingt ausreicht. Im übrigen wurde in weitem Maße von einer doppelten Wärmebehandlung Gebrauch gemacht, die es gestattet, in wenigen Stunden den Gleichgewichtszustand zu erreichen, wo sonst — besonders bei Temperaturen unterhalb etwa 500° — wochenlanges Glühen notwendig gewesen wäre.

Nach dieser Methode, die mit großem Erfolg besonders dann anzuwenden ist, wenn die Legierung bei hohen Temperaturen homogen und bei tieferen Temperaturen heterogen ist, oder wenn bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Kristallarten vorliegen, wird die Probe zunächst bei hohen Temperaturen kurze Zeit geglüht und durch schroffes Abschrecken in einen bei Raumtemperatur instabilen Zustand übergeführt. Ein nachfolgendes Anlassen bei tieferen Temperaturen, bei denen der Aufbau der betreffenden Legierung untersucht werden soll, führt dann in sehr kurzer Zeit den instabilen Zustand in den stabilen Gleichgewichtszustand über*) (s. Genders-Bailey S. 13).

e) Ätzmittel.

Als Ätzmittel wurde für die Legierungen, welche die β-Kristallart als Hauptbestandteil enthielten, neben einer 10proz. wässerigen Lösung von Ammoniumpersulfat hauptsächlich eine 10proz. wässerige Chromsäurelösung verwendet. Bei dieser Ätzung wird die β-Kristallart schön zitronengelb gefärbt, während der α-Mischkristall eine okergelbe Färbung annimmt. Bei den Legierungen, die die γ-, δ- und ε-Kristallarten enthielten, wurden wässerige Ammoniumpersulfatlösungen verschiedener Konzentration verwendet, während die $(\varepsilon+\eta)$- und η-Legierungen mit heißer konzentrierter Kalilauge oder einer wässerigen Lösung von Jod-Jodkalium geätzt wurden.

f) Analyse.

In sämtlichen Schmelzen, die zur thermischen Analyse verwendet wurden, sowie in allen Gußstäben wurde der Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt. Bei den Stäben wurden die Späne stets dem unteren Drittel entnommen, nachdem durch Stichproben festgestellt war, daß der Unterschied in der Zusammensetzung des unteren, des mittleren und oberen Drittels 0,1 bis 0,2% Cu nicht überschritt**).

---

*) Natürlich verliert eine Anwendung dieser doppelten Wärmebehandlung dann ihren Wert, wenn die Legierung bei hohen Temperaturen aus zwei und bei tieferen Temperaturen aus einer Kristallart besteht.

**) Bei einer Legierung mit einer Einwage von 57,0% Cu wurde z. B. gefunden: 57,37% Cu für das obere, 57,50% Cu für das mittlere und 57,41% Cu für das untere Drittel des Stabes.

Digitized by Google

Die zur Gefügeuntersuchung dienenden abgeschreckten Probestücke, insbesondere diejenigen, die in unmittelbarer Nähe einer Grenzkurve abgeschreckt waren, wurden nach der Wärmebehandlung abermals analysiert, da hier schon kleine, durch Zinkverlust beim Glühen entstandene Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung eine Verschiebung der Löslichkeitsgrenze nach der Kupferseite hin vortäuschen konnte.

Die Bohrspäne wurden für diese Analysen aus der Mitte der Probestücke entnommen.

Mikroskopisch feststellbare Unterschiede zwischen Rand und Mitte ergaben sich nur in einigen wenigen Fällen, und zwar vorwiegend bei einigen Legierungen, die in unmittelbarer Nähe der $\beta(\alpha + \beta)$-Grenze abgeschreckt waren.

III. Versuchsergebnisse.

a) Die vermutete Umwandlung im α-Mischkristall.

(Vgl. Abschnitt A, II, c; S. 65f.)

Die Warmsprödigkeit der α-Messinglegierungen ist verschiedentlich in Verbindung mit einer angeblich vorhandenen Umwandlung im Gebiet der α-Mischkristalle gebracht worden. Bereits auf S. 66 ist ausgeführt worden, daß nach dem bisher vorliegenden Tatsachenmaterial von physikalischen Messungen eine Deutung der Warmsprödigkeit auf strukturellem Wege, also durch Bildung neuer Kristallarten, wie etwa bei den α-Mischkristallen der Gold-Zinklegierungen (Abb. 64) nicht möglich ist.

Zum Zwecke einer nochmaligen Prüfung wurden von uns Widerstands-Temperaturkurven mit kupferreichen Legierungen*) bis herauf zu 800° aufgenommen. In der Tabelle 40 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Legierungen (Analysenergebnisse) angegeben.

Tabelle 40.

Legierung	Gew.-% Cu	Gew.-% Zn	Gew.-% Pb	Gew.-% Fe	Gew.-% Ni	Gesamt %
Ms 85	84,91	14,98	—	0,02	0,10	100,01
Ms 72	73,47	26,47	—	0,04	0,06	100,04
Ms 63	62,56	37,38	0,05	0,03	0,02	100,04

Die Legierungen enthalten etwas Nickel, das aber, da es in fester Lösung vorliegt, keinen Einfluß ausüben kann; das gleiche gilt für den sehr geringen Eisengehalt. Die Legierungen Ms 85 und Ms 72 sind frei von Blei. Das Material, das in Form von hart gezogenen Drähten mit 5 mm Durchmesser vorlag, wurde bei 700° ausgeglüht und darauf langsam im Ofen erkalten gelassen. Stäbe von 7 cm Länge wurden in der in Abb. 78 angegebenen Weise hergerichtet. Der Abstand der inneren Schrauben war 4 cm. Zuleitungsdrähte und Schrauben bestanden aus demselben Material wie der Stab, wodurch das Auftreten von Thermoströmen ausgeschaltet war. Der Stab wurde in einem elektrischen Röhrenofen von 60 cm Länge, der auf hinreichend großer Ausdehnung eine übereinstimmende Temperatur besaß, erhitzt. Während der ganzen Messung, die mit einer Thomson-Meßbrücke von Siemens & Halske geschah, wurde ein Kohlensäurestrom durch den Ofen geleitet.

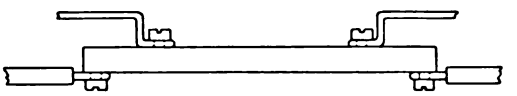


Abb. 78.

*) Der Firma Hirsch, Kupfer- und Messingwerke Aktiengesellschaft, Berlin, die uns für diese Versuche Drähte zur Verfügung gestellt hatte, sei hier nochmals bestens gedankt.

Digitized by Google

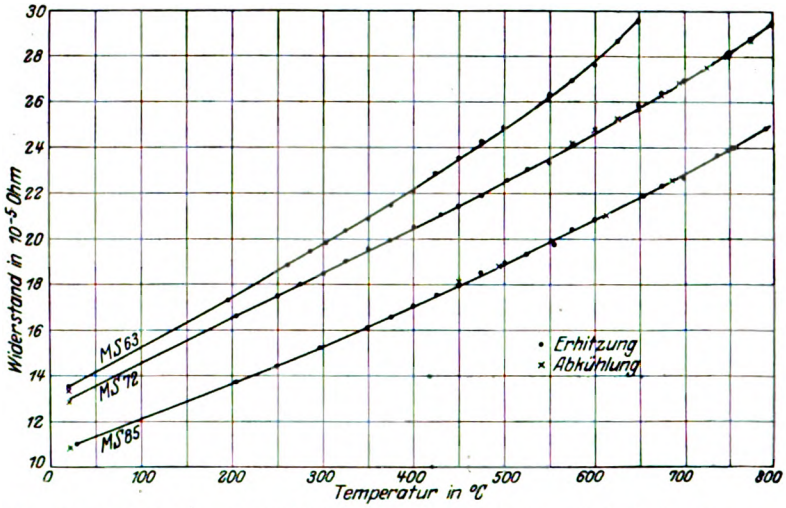


Abb. 79. Widerstands-Temperaturkurven von α-Messinglegierungen nach eigenen Messungen.

Die Erhitzung auf 800° nahm etwa 8 bis 9 Stunden in Anspruch, so daß der Wärmefluß genügend langsam erfolgte.

Mit jedem Stab wurden mindestens drei Messungen ausgeführt. In Abbildung 79 ist von jeder Legierung je eine Kurve wiedergegeben. Die Kurven zeigen, daß die Widerstandsänderung vollkommen kontinuerlich und reversibel verläuft. Bis etwa 300 bis 400° erfolgt die Widerstandsänderung nahezu linear. Ms 63 wies noch sehr geringe Mengen der β-Kristallart auf, befand sich also nicht im Gleichgewicht. Diese geringe Menge der β-Kristallart genügte jedoch nicht, um die β-Umwandlung bei 453° auf der Kurve kenntlich zu machen.

Abb. 80. 60,90% Cu. Bei 864° abgeschreckt und darauf 23 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

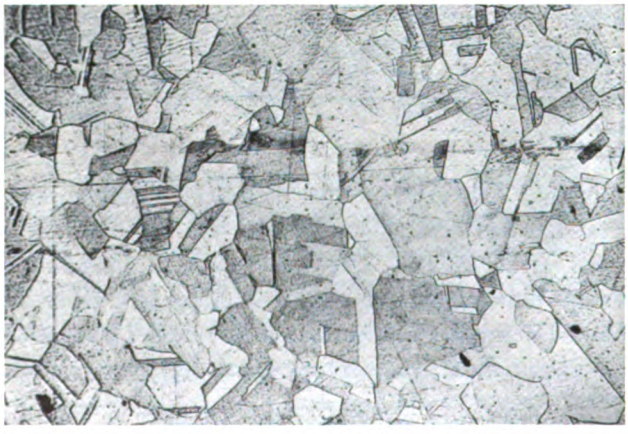


Abb. 81. 60,98% Cu. Behandlung wie Abb. 80 und darauf weitere 3 Tage bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

Aus unseren Messungen folgt somit, daß im Gebiet der α-Mischkristalle keine Umwandlungen vorhanden sind.

Die von Genders-Bailey und anderen (Tabelle 6) mit 61,0% Cu angegebene Sättigungskonzentration des α-Mischkristalles bei 400° wurde von uns bestätigt. Eine Legierung mit 60,9% Cu wurde 30 Minuten bei 864° im Rosenhain-Ofen geglüht und darauf in Eiswasser abgeschreckt. Das Gefüge bestand aus großen β-Kristalliten, an deren Korngrenzen sich α-Nadeln während der Abschreckung ausgeschieden hatten, ähnlich Abb. 91. Wurde diese Legierung darauf 23 Stunden bei 400° geglüht und dann abgeschreckt, so wandelte sich dieses Gefüge (Abb. 91) in das in Abb. 80 wiedergegebene um. Abb. 80 zeigt winzige β-Kristalle in einer α-Grundmasse. Nach Kaltdeformation und weiterer dreitägiger Glühung bei 400° gelang es, diese Kriställchen völlig in

Digitized by Google

Lösung zu bringen (Abb. 81). Die Legierung hatte nach dieser Wärmebehandlung 60,98% Cu. Zwischen 450°, wo die $\alpha(\alpha+\beta)$-Grenzkurve eine schwache Richtungsänderung erfährt (offenbar infolge der β-Umwandlung) und 300° haben Genders-Bailey keine Löslichkeitsänderung feststellen können. Die Sättigungsgrenze verläuft also zwischen diesen Temperaturen bei gleichbleibender Zusammensetzung (61,0% Cu). Dieser Befund konnte von uns bestätigt werden. Die in Abb. 81 und Abb. 83 dargestellten Legierungen wurden innerhalb von 3 Tagen von 400° auf Zimmertemperatur abgekühlt. In keiner der beiden Legierungen trat eine sichtbare Veränderung des Feingefüges ein, was weder für eine Löslichkeitsabnahme, noch eine Löslichkeitszunahme von β in α spricht. Die Konzentration des an Zink gesättigten α-Mischkristalls bei Raumtemperatur ist also ebenfalls 61,0% Cu.

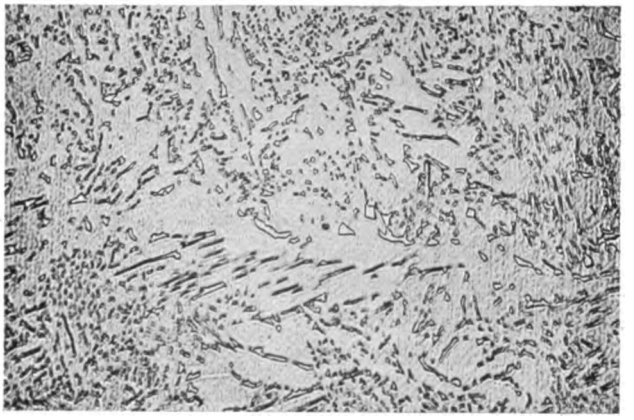


Abb. 82. 60,12% Cu. Bei 835° abgeschreckt und darauf 1 Std. bei 445° geglüht und abgeschreckt. $v = 300$.

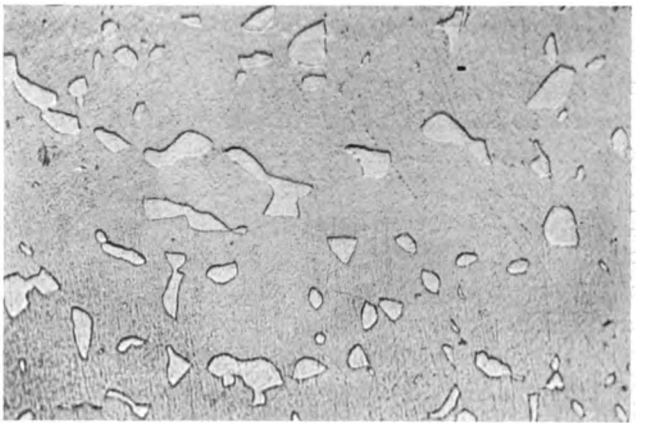


Abb. 83. 60,12% Cu. Behandlung wie Abb. 82 und darauf 3 Tage bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 300$.

Wurde eine Legierung mit nur etwa 60% Cu derselben Wärmebehandlung unterworfen, so blieben β-Kristalle ungelöst. Nach dem Abschrecken aus dem β-Felde bei 835° lag ein der Abb. 91 ähnliches Gefüge (β-Kristallite + Entmischungs-α) vor, das sich durch nur einstündiges Glühen bei 445° in das durch Abb. 82 dargestellte Gefüge (α-Kristallite + β-Einsprengungen) umwandelte. Durch nachträgliches dreitägiges Glühen bei 400° ballten sich die β-Kriställchen zusammen (Abb. 83). Das Gefüge (60,12% Cu) enthielt nunmehr 12 Flächenprozente β, ein Anteil, der dem Gleichgewicht entspricht.

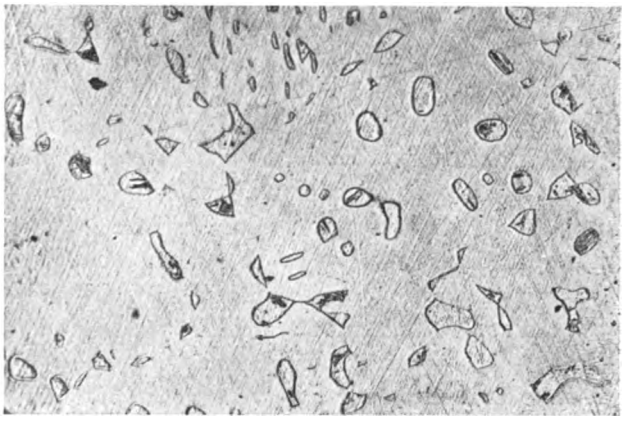


Abb. 84. 65,18% Cu. Bei 800° abgeschreckt. $v = 100$.

Mit Ausnahme der beschriebenen Gefügeumwandlung der Grenzkonzentration bieten somit die Legierungen des α-Mischkristallgebietes weiter nichts Auffallendes. Erwähnt sei nur noch, daß die Legierungen mit 100 bis 67,5% Cu bis zur Temperatur des

Digitized by Google

Beginns des Schmelzens aus nur einer Kristallart bestehen, während die Legierungen mit 67,5 bis 61,0% Cu beim Überschreiten der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve β-Kristalle ausscheiden (siehe Abb. 84). Charakteristisch für die α-Kristallart ist die große Neigung zur Zwillingsbildung bei der Rekristallisation, die der β-Kristallart dagegen vollkommen fehlt.

b) Die $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve.

(Vgl. Abschnitt A, I, b, 4; S. 19 bis 25.)

Im Abschnitt A wurde nach der Kritik der bisher vorliegenden Bestimmungen bereits darauf hingewiesen, daß die Neubestimmung dieser Löslichkeitskurve im Temperaturbereich von 905° bis 600° und von 453° bis herunter zu Zimmertemperatur notwendig sei. Das dazwischenliegende Kurvenstück von 600° bis 453° ist nach den Untersuchungen von Marie L. V. Gayler[29]) (1925), deren Ergebnisse sich weitgehend mit denen von Mathewson-Davidson[19]) (1917) und Saldau-Schmidt[33]) (1925) decken*), als gesichert anzusehen.

1. Der Kurventeil von 905° bis 500°.

Auf die Schwierigkeiten und möglichen Fehlerquellen, die bei der Festlegung einer Gleichgewichtskurve dieser Gestalt auftreten, ist weiter oben hingewiesen worden. Die Bestimmung mit Hilfe der rein thermischen Methode ist unmöglich, da bei den Entmischungs- und Lösungsvorgängen die Zeit eine zu große Rolle spielt. Mit Widerstandsmessungen ist die Bestimmung der Gleichgewichtskurve wohl grundsätzlich möglich, führt aber nur zum Ziel, wenn durch sehr langsames Erhitzen bzw. Erkalten in jedem Augenblick Gleichgewichtszustand gewährleistet ist. Die von H. Imai[21]) (1922) nach dieser Methode bestimmte Kurve entspricht sicher nicht dem Gleichgewichtszustand, zumal die ausgezeichneten Punkte der Widerstands-Temperaturkurven, die der Beendigung der Lösung der α-Kristalle bzw. dem Beginn der Entmischung der β-Kristallart entsprechen, bis zu 30° auseinander liegen.

Als die zuverlässigste Methode hat sich die Beobachtung des Feingefüges von lange geglühten und hinreichend schnell abgeschreckten Proben erwiesen. Voraussetzung ist jedoch, daß die auch hierbei auftretenden Fehlerquellen berücksichtigt werden, was offenbar bei den Bestimmungen von Shepherd, Mathewson-Davidson und Jitsuka (s. Abb. 16) nicht immer der Fall war. Die Kurve von Mathewson-Davidson scheint noch die zuverlässigste zu sein, wenn sie sich auch auf die Bestimmung von nur zwei Übergangspunkten gründet (vgl. Tabelle 8).

Unsere Bestimmung der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve wurde mit einer größeren Anzahl Legierungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur um 1% Cu voneinander unterschieden, und mit zahlreichen Abschreckungen, deren Temperaturen nur etwa 10° auseinander lagen, ausgeführt.

Als Proben dienten 8 bis 10 mm lange Stücke der zylindrischen Gußstäbe (Durchmesser 13 mm). Bei einer solchen Größe des Probestückes ist der an der Oberfläche auftretende Zinkverlust zu vernachlässigen, was bei der Verwendung von dünnen Drähten (Mathewson-Davidson) nicht statthaft wäre**). Andererseits ist anzunehmen, daß die Probe nicht zu groß ist, um beim Abschrecken irgendein Zurückbleiben des Inneren vor den Randteilen hervorzurufen. Mit sehr wenigen Ausnahmen wurden die Proben im Rosenhain-Abschreckofen mit Eiswasser abgeschreckt. Das Thermoelement war durch ein dünnes Quarzröhrchen geschützt und befand sich in Berührung mit der Probe. Die mikroskopische Prüfung wurde auf einer Fläche, die mindestens 3 mm unterhalb der Oberfläche lag, ausgeführt.

*) Die geringen Abweichungen liegen noch innerhalb der durch die angewendeten Verfahren bedingten Fehlergrenzen (vgl. Abb. 16 und Tabelle 9).

**) Über die Probenahme zur Analyse siehe Abschnitt D, II, f, S. 86.

Digitized by Google

Die Legierungen mit 61,49 und 61,36% Cu.

Tabelle 41.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
61,49 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	61	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\alpha+\beta$; von der β-Grundmasse sind nur noch sehr geringe Anteile vorhanden.	—
	—	61 G	30 Min. bei 897° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Die Probe war beim Abschrecken halbflüssig.	—
	—	61 K	15 Min. bei 885° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\alpha$; α nur in Form einer feinkristallinen Entmischung.	—
	61,67	61 I	30 Min. bei 878 bis 887° geglüht und bei 881° in Kältemischung von — 11° abgeschreckt.	$\beta+\alpha$; α nur in Form von feinkristallinen Entmischungsnadeln.	Abb. 85
	—	61 D*)	75 Min. bei 849° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\alpha$; starke feinkörnige Entmischung des β; α nur in Form von Entmischungsnadeln.	—
	61,38	61 A	135 Min. bei 844° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\alpha$; die β-Kristallite sind völlig entmischt. α nur in Form von Entmischungsnadeln	Abb. 86
	61,35	61 B	100 Min. bei 823 bis 828° und darauf 25 Min. bei 828° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\alpha$; die β-Kristallite sind vollkommen entmischt. α in Form von Entmischungsnadeln und von wenigen ungelöst gebliebenen Kristallen.	Abb. 87
	—	61 C	120 Min. bei 822° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\alpha$; wie 61 B, jedoch mehr ungelöst gebliebene α-Kristalle.	—
61,36 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	61 AG	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Wie 61.	Abb. 88.
	—	61 AF	30 Min. bei 864° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 D	—
	—	61 AA	30 Min. bei 842° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 A. (Vgl. Abb. 86)	—
	61,37	61 AB	30 Min. bei 832° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 A (Vgl. Abb. 86).	—
	61,35	61 AC	45 Min. bei 819° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\alpha$; die β-Kristallite sind vollkommen entmischt. α in Form von Entmischungsnadeln und ungelöst gebliebenen Kristallen.	Abb. 89
	61,26	61 AD	60 Min. bei 811° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	wie 61 AC, jedoch mehr ungelöst gebliebene α-Kristalle.	Abb. 90
	—	61 AE	60 Min. bei 799° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 61 AD, jedoch mehr ungelöst gebliebene α-Kristalle.	—

*) Die Probe war vor der Glühung um 50% kalt heruntergehämmert und kam in Form eines zylindrischen Stückes von nur 6 mm Durchmesser und 6 mm Höhe zur Verwendung.

Digitized by Google

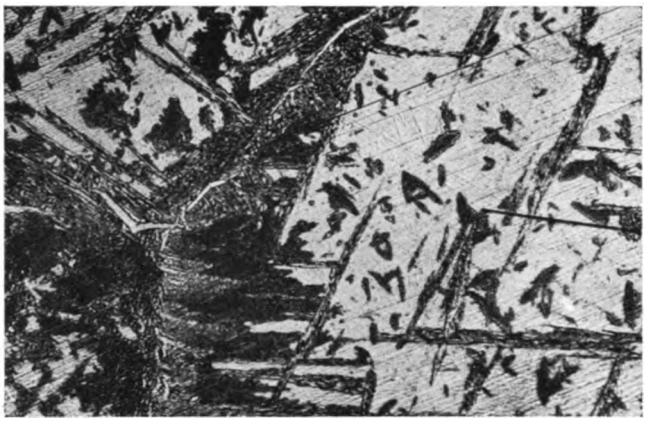


Abb. 85. 61,67% Cu. Bei 881° in Kältemischung von — 11° abgeschreckt. $v = 100$.

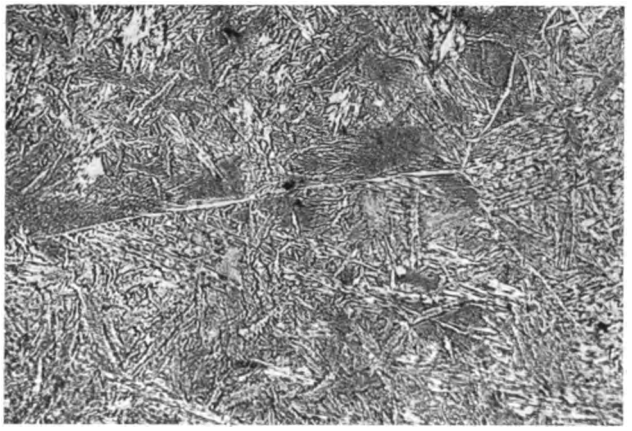


Abb. 86. 61,30% Cu. Bei 844° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Abb. 87. 61,35% Cu. Bei 828° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

In der Tabelle 41 sind die Zusammensetzungen, die Wärmebehandlungen und die Ergebnisse der mikroskopischen Prüfung zusammengestellt. In den Abb. 85 bis 90 sind einige charakteristische Gefügebilder wiedergegeben. Danach ist über das Verhalten dieser Legierungen beim Abschrecken folgendes zu sagen:

Werden sie bei Temperaturen oberhalb 830° abgeschreckt (Abb. 85 und 86), so besteht das Feingefüge stets aus großen β-Polygonen, die eine mehr oder weniger starke Entmischung (Ausscheidung von α-Kristallen) durchgemacht haben. Die Entmischung geht dabei immer von den Korngrenzen der β-Kristallite aus, die auf den Entmischungsvorgang gewissermaßen impfend wirken und greift mehr oder weniger auf das Korninnere über. Sie tritt stets ein, einerlei, ob das Abschrecken der Probe durch Herausziehen aus dem Ofen oder im Ofen selbst erfolgt (Rosenhainscher Abschreckofen). Die Abmessung des Probestückes scheint ohne wesentlichen Einfluß zu sein*). (Vgl. Legierung 61 D.) Bei gleichen Abschreckbedingungen nimmt die Größe der Entmischung mit fallender Abschrecktemperatur zu, sie ist also um so größer, je mehr sich die Temperatur der Abschreckung der Grenzkurve nähert (Abb. 86). Beim Variieren der Abschreckgeschwindigkeit kann es jedoch auch eintreten, daß die Entmischung bei hohen Abschrecktemperaturen größer ist als bei tieferen. Außer den in Tabelle 41 angeführten Wärmebehandlungen wurden noch zahlreiche weitere Abschreckversuche gemacht und dabei als Abschreckflüssigkeit auch Kältemischungen von — 12° verwendet. Es gelang jedoch in

*) Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Mathewson-Davidson[19]), die mit dünnen Drähten arbeiteten (vgl. Tabelle 8).

Digitized by Google

keinem Falle, die Entmischung völlig zu unterdrücken, eine Tatsache, auf die auch Mathewson-Davidson ausdrücklich aufmerksam gemacht haben*). Selbst Versuche, den Grad der Entmischung durch völlig gleiche Abschreckbedingungen (Abschreckofen) zu reproduzieren, schlugen fehl; die Stärke der Entmischung schwankte immer etwas.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß bei unseren Arbeitsbedingungen die Entmischungsgeschwindigkeit größer ist als die größtmögliche Abschreckgeschwindigkeit, und es erscheint somit zunächst überhaupt unmöglich, die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen $\rightleftarrows$ heterogen dieser Legierung zu bestimmen. Durch einen günstigen Umstand ist diese Möglichkeit indessen doch vorhanden.

Die in der gegossenen Probe vorhandenen α-Kristalle werden mit steigender Temperatur immer mehr gelöst, bis sie, wenn die Glühtemperatur oberhalb der unbekannten Gleichgewichtskurve liegt, vollkommen im β-Mischkristall gelöst sind. Beim Abschrecken von dieser Temperatur wird wegen der großen Entmischungsgeschwindigkeit Entmischung eintreten, selbst wenn die Abschreckung sehr schroff ist, und wenn die Abschrecktemperatur noch 50° oberhalb der Kurve liegt (Legierung 61 I, Abb. 85). Befindet sich die Glühtemperatur unterhalb der unbekannten Gleichgewichtsgrenzkurve, so wird nicht alles α gelöst werden. Beim Abschrecken von dieser Temperatur tritt aber ebenfalls — mehr oder minder stark — Entmischung ein. Das durch Entmischung entstandene α tritt in

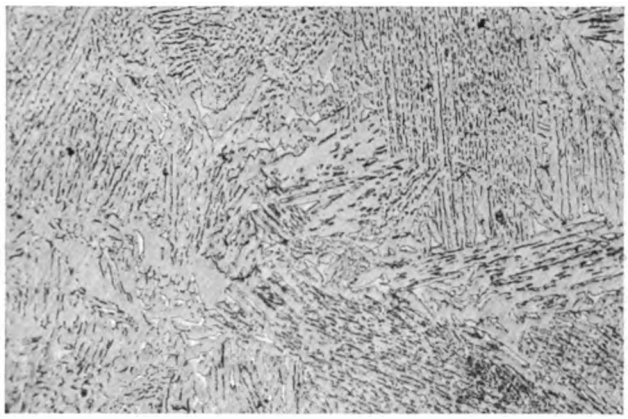


Abb. 88. 61,36% Cu. Gegossen. $v = 100$.

Abb. 89. 61,35% Cu. Bei 819° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

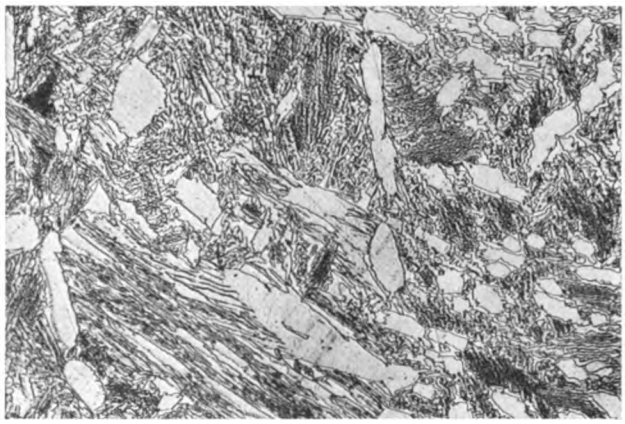


Abb. 90. 61,26% Cu. Bei 811° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

*) Genders-Bailey[24]) wollen bei Anwendung von Proben nahezu gleicher Größe gezeigt haben, daß eine Legierung mit 61,1% Cu nach dem Abschrecken von 820° in eine Kältemischung von — 8° nur aus β-Kristalliten besteht. Die veröffentlichte Photographie des Feingefüges zeigt jedoch unzweideutig an den Korngrenzen beginnende Entmischung.

Digitized by Google

feinkristallinen Nadeln auf, während das ungelöst gebliebene α aus größeren, kompakten Kristallen besteht. Aus den Abb. 86, 87, 89, 90 geht dieser Unterschied deutlich hervor. Die 4 Proben waren bei Temperaturen, die sich um etwa 10° unterschieden, abgeschreckt; wie zu erwarten ist, nimmt die Menge der ungelöst gebliebenen α-Kristalle mit fallender Abschrecktemperatur zu. Auf Grund der verschiedenen kristallographischen Ausbildung der durch Entmischung infolge ungenügend schroffer Abschreckung entstandenen und der beim Glühen ungelöst gebliebenen α-Kristalle ist es also möglich, die Gleichgewichtsgrenzkurve durch mikroskopische Prüfung festzulegen. Nach den Abb. 86 und 87 ist die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen $\rightleftarrows$ heterogen bei etwa 835° anzunehmen.

Die Legierung mit 60,50% Cu (s. Tabelle 42 und Abb. 91 bis 95)*).

Tabelle 42.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
60,50 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	60	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Wie 61 AG; Tabelle 41; s. Abb. 88, jedoch mehr β	—
	—	60 K	70 Min. bei 833 bis 838° geglüht und bei 836° in Eiswasser abgeschreckt.	α + β; wie 60 E, vgl. Abb. 92. Entmischung also bedeutend stärker als bei 60 B 2.	—
	60,51	60 B 2	4 Std. bei 820 bis 825° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 825° in Eiswasser abgeschreckt	β + α; große β-Kristallite mit sehr wenig α-Entmischung an den Korngrenzen.	Abb. 91
	—	60 C	120 Min. bei 820° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; β-Kristallite mit α-Entmischung an den Korngrenzen und im Korninnern.	—
	—	60 F**)	75 Min. bei 815° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; wie 60 E, vgl. Abb. 92.	—
	60,36	60 E	120 Min. bei 799° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α- β-Kristallite mit α-Entmischung an den Korngrenzen und im Korninnern.	Abb. 92
	60,63	60 D	120 Min. bei 789° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; β-Kristallite, die mit α-Nadeln(Entmischung) durchsetzt sind. Außerdem vereinzelte, ungelöst gebliebene α-Kristalle vorhanden.	Abb. 93
	60,65	60 H	120 Min. bei 780° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; α-Kristallite mit wenig α-Entmischung und ungelöst gebliebenen α-Kristallen.	Abb. 94
	—	60 I	4½ Std. bei etwa 790° geglüht und im Ofen erkaltet.	α + β; große α-Balken in β-Grundmasse. Entmischung ist vollendet.	Abb. 95

Bei dieser Legierung wurde in derselben Weise verfahren wie bei der Legierung mit 61,4% Cu. Es genügen hier die folgenden Hinweise:

*) Beachte die Arbeit von Stead-Stedman[26]) (1914) mit zahlreichen Photographien über die Veränderung des Feingefüges von 60:40 Messing durch Glühen und Abschrecken.

**) Siehe Anm. S. 91.

Digitized by Google

Wurde die Legierung bei 836° durch Herausziehen der Probe aus dem Ofen abgeschreckt, so war die Entmischung bedeutend stärker als bei der Abschreckung bei 825° im Rosenhain-Ofen, bei der die Entmischung fast ganz unterdrückt werden konnte (Abb. 91). Nach gleicher

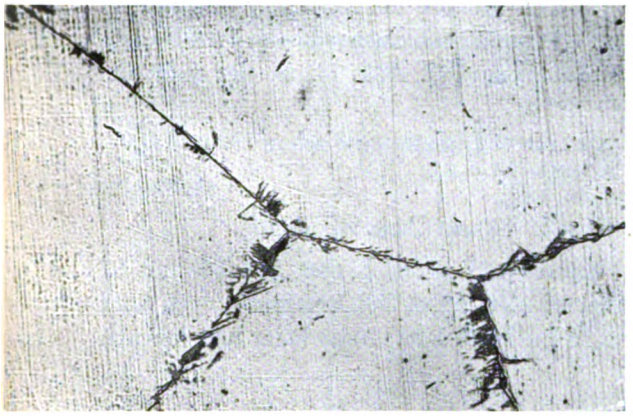


Abb. 91. 60,51% Cu. Bei 825° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

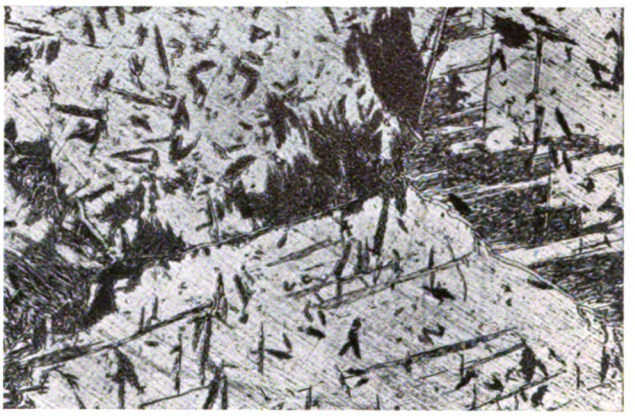


Abb. 92. 60,36% Cu. Bei 799° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

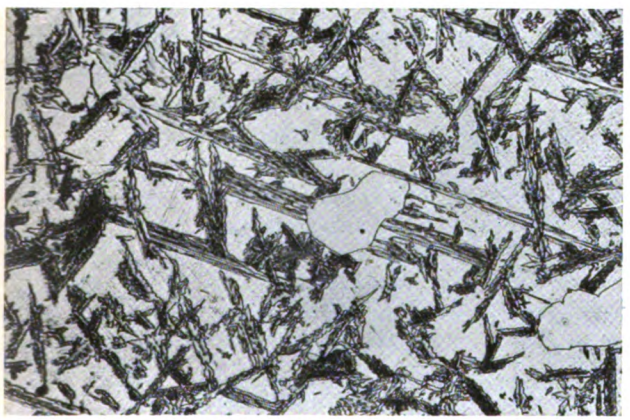


Abb. 93. 60,63% Cu. Bei 789° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

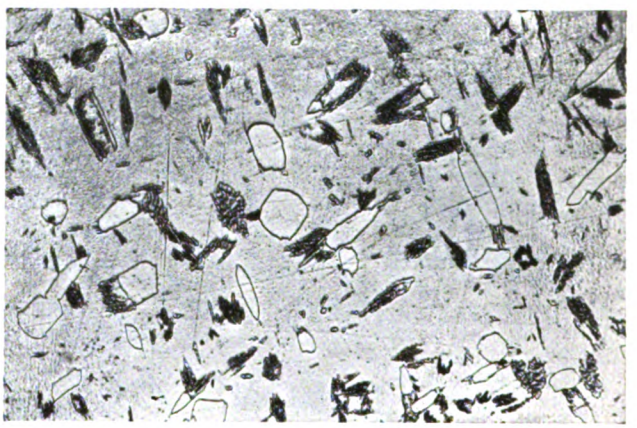


Abb. 94. 60,65% Cu. Bei 780° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Abb. 95. 60,50% Cu. Bei 790° geglüht und im Ofen erkaltet. $v = 100$.

Abb. 96. 59,34% Cu. Bei 742° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Digitized by Google

Abschreckung im Abschreckungsofen bei 820°, 815° und 799° ist die Entmischung natürlich wieder stärker, da das Intervall zwischen der Abschrecktemperatur und der Temperatur des Beginns der Entmischung kleiner wird (Abb. 92). Bei Glühungen unterhalb 790° bleiben α-Kristalle ungelöst (Abb. 93 und 94). Die dabei auftretende Entmischung geht, wie Abb. 94 zeigt, dann vielfach von den ungelösten α-Kristallen aus. Konnte die Legierung langsam im Ofen erkalten, so war die Entmischung vollständig. Die anfänglich ausgeschiedenen α-Nadeln hatten Zeit, sich zu großen Kristallen zusammenzuballen. Vgl. Abb. 95, in der jetzt die α-Kristallart überwiegt.

Nach den Abb. 92 und 93 liegt der Übergangspunkt dieser Legierung zwischen 790 und 800°.

Die Legierung mit 59,43% Cu (s. Tabelle 43 und Abb. 96 bis 97).

Die Temperatur des Überganges homogen $\rightleftarrows$ heterogen liegt nach den Abb. 96 und 97 zwischen 742° und 727°. Wie Abb. 96 zeigt, gelingt es hier, selbst bei Abschreckungen kurz oberhalb der Grenzkurve, die Entmischung nahezu zu unterdrücken. Auch beim Abschrecken

Tabelle 43.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
59,43 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	59	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	α-Kristalle in β-Grundmasse.	—
	—	59 G	120 Min. bei 761° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; α nur in Form von winzigen Entmischungskriställchen an den Kornrändern und im Korninnern.	—
	—	59 D	120 Min. bei 751° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; wie 60 B 2, vgl. Abb. 91.	—
	—	59 A	60 Min. bei 741° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; α in Form von kleinen, ungelöst gebliebenen Kristallen. Keine Entmischung. (Zu kurze Glühdauer.)	—
	59,34	59 E	120 Min. bei 742° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; große β-Kristallite, die an den Korngrenzen schwache beginnende Entmischung zeigen. Alles α war im Gegensatz zu 59 A gelöst.	Abb. 96.
	59,32	59 F	150 Min. bei 727 bis 732° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 727° in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; ungelöst gebliebene α-Kristalle in großen β-Polygonen verteilt. Fast keine Entmischung.	Abb. 97.
	—	59 B	60 Min. bei 722° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; wie 59 F, jedoch mehr ungelöst gebliebenes α. Keine Entmischung.	—
	—	59 C	60 Min. bei 701° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; wie 59 B, jedoch mehr α.	—

Digitized by Google

Tabelle 44.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
58,46 (Unteres Drittel des Gußstabes).	—	58	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Wie 57 B, Tabelle 45, jedoch mehr α. Vgl. Abb. 98.	—
	—	58 A	60 Min. bei 732° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; jedoch außerordentlich wenig α-Entmischung an den Korngrenzen der β-Kristallite, weniger als bei 60 B 2, Abb. 91.	—
	—	58 C	60 Min. bei 722° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	—	58 D	60 Min. bei 701° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	—	58 G	120 Min. bei 693° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; β-Polygone mit α-Kristallen an den Korngrenzen. Keine Entmischung. (Zu kurze Glühdauer.)	—
	58,41	58 K*)	180 Min. bei 692° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite (vgl. dagegen 58 H).	—
	58,25	58 H	120 Min. bei 683° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; ungelöst gebliebene α-Kristalle an den Grenzen und im Innern der großen β-Polygone. (Zu kurze Glühdauer.)	—
	58,34	58 AM	In 120 Min. von 820° bis 730° und in weiteren 50 Min. von 730° bis 681° erkalten gelassen und in Eiswasser abgeschreckt. (Rosenhain-Ofen)	Wie 60 B 2, Tabelle 42, vgl. Abb. 91.	—
	—	58 I	120 Min. bei 671° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; wie 58 H	—
	58,65	58 CN	In 80 Min. von 720° bis 670° erkalten gelassen, 20 Min. bei 670° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt (Rosenhain-Ofen).	β + α; wenige α-Kristalle in großen β-Polygonen verteilt (vgl. dagegen 58 I).	—
	—	58 F	75 Min. bei 660° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β + α; wie 58 H; jedoch bedeutend mehr α.	—

*) Dieses Stück war vorher um 50% kalt gestaucht.

Digitized by Google

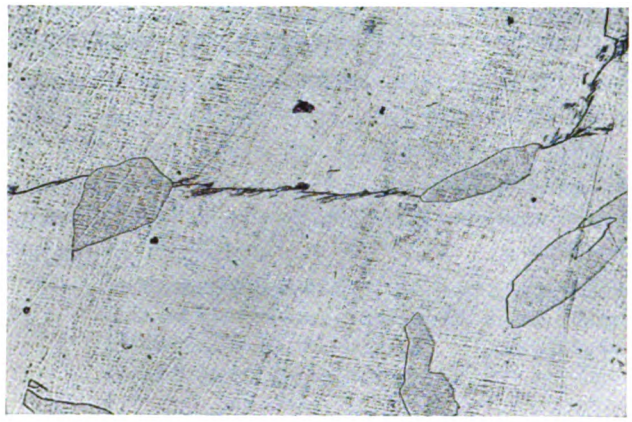


Abb. 97. 59,32% Cu. Bei 727° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

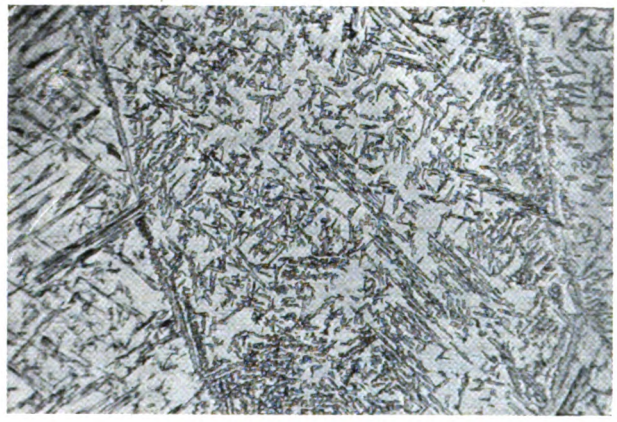


Abb. 98. 57,48% Cu. Gegossen. $v = 100$.

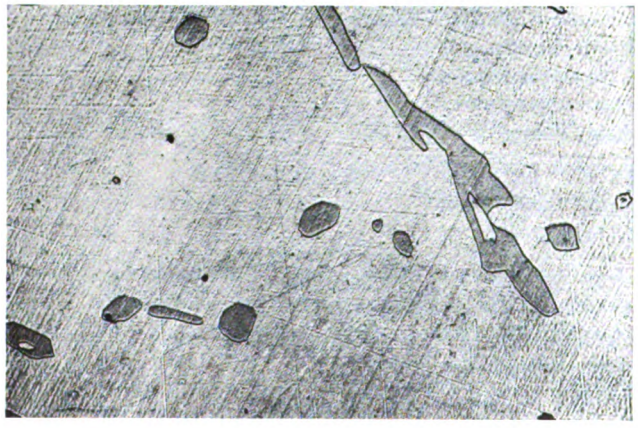


Abb. 99. 57,64% Cu. Bei 620° abgeschreckt. $v = 100$.

temperatur des Überganges homogen $\rightleftarrows$ heterogen und 680°.

innerhalb des heterogenen Gebietes ist die Entmischung äußerst gering (Abbildung 97) und unterbleibt bei weiter fallender Abschrecktemperatur vollkommen (Legierung 59 B und 59 C). Der Grund dafür ist in der mit fallender Temperatur abnehmenden Beweglichkeit der Atome im Gitter zu suchen, so daß jetzt die Abschreckgeschwindigkeit größer ist als die Entmischungsgeschwindigkeit.

Die Legierung mit 58,46% Cu (s. Tabelle 44).

Durch schroffes Abschrecken, selbst bei Temperaturen etwa 15° oberhalb der Grenzkurve, gelingt es bei dieser Legierung immer, die Entmischung zu unterdrücken (Legierung 58 K), während bei einer Abschrecktemperatur von etwa 5° oberhalb der Kurve die Entmischung in geringem Maße an den Grenzen der β-Körner eintritt. Da anzunehmen ist, daß in diesen Fällen die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen $\rightleftarrows$ heterogen während der Abschreckung doch erreicht wird, so muß geschlossen werden, daß die Entmischungsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen sehr klein ist: bis zu einem gewissen Grade neigt also die Legierung zur Bildung übersättigter fester Lösungen. Neben der bei den kupferreichen Legierungen durchweg angewendeten Methode, die α-Kristalle durch direktes Glühen bei der Abschrecktemperatur in Lösung zu bringen, wurde bei dieser Legierung auch in der Weise verfahren, daß das Probestück zunächst bei weit höheren Temperaturen homogenisiert und dann langsam auf die Abschrecktemperatur abgekühlt wurde. (Legierungen 58 AM und 58 CN.) Die Gleichgewichtslage nach Tabelle 44 zwischen 670

Digitized by Google

Die Legierung mit 57,48% Cu (s. Tabelle 45 und Abb. 98 bis 99).

Das Feingefüge der gegossenen Legierung ist in Abb. 98 wiedergegeben. Bei einer Wiederholung dieser Schmelze zeigte es sich, daß das Gefüge im Gegensatz zu dieser Abbildung aus großen, vollkommen homogenen β-Kristallen bestand, die an einigen Stellen von einem schmalen Saum der α-Kristallart umgeben waren. In diesem Falle hatte also das Gießen in die Kokille so schroff abschreckend gewirkt, daß eine Entmischung unterblieb. In der Tat hat eine Legierung dieser Zusammensetzung nach beendeter Erstarrung ein Temperaturintervall von ungefähr 250° zu durcheilen, bis die Temperatur des Beginns der Entmischung erreicht wird. Dieselbe Erscheinung war auch bei den Legierungen mit 56 und 55% Cu zu beobachten, für die ein entsprechend größeres Temperaturintervall zu durchlaufen ist*).

Nach Tabelle 45 liegt der Übergangspunkt homogen $\rightleftarrows$ heterogen bei etwa 630°.

Tabelle 45.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
57,48 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	57 B	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta+\alpha$; β-Kristallite mit α-Einlagerungen.	Abb. 98.
	57,25	57 BA	180 Min. bei 660 bis 663° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 671° in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	57,43	57 BB	270 Min. bei 640 bis 642° im Rosenhain-Ofen geglüht und bei 642° in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	57,64	57 BC	360 Min. bei 620° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β-Kristallite mit α-Einlagerungen	Abb. 99.
	57,72	57 BD	26 Std. bei 600° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 57 BD, jedoch mehr α.	
	—	57 BA_1	240 Min. bei 660 bis 670° geglüht und langsam im Ofen erkaltet.	$\beta+\alpha$; grobe α-Nadeln in β-Grundmasse. Entmischung ist vollendet.	—

Tabelle 46.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
56,34	56,45	56 A	90 Min. bei 800° geglüht, in 3 Std. von 800° auf 500° abgekühlt, 30 Min. bei 500° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Große α-Kristalle in β-Grundmasse	Abb. 100
55,46	55,50	55 A		Nur β.	—
54,36	—	54 A		Nur β.	—
53,29	—	53 A		Nur β.	—
55,46	55,60	55 A 1	In 2 Std. von 700° auf 500° abgekühlt, 5 Stdn. bei 500° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β; Bestätigung von 55 A.	—

*) Vgl. auch Abb. 45.

Digitized by Google

Abb. 100. 56,45% Cu. Bei 500° abgeschreckt (s. Tabelle 46). $v = 100$.

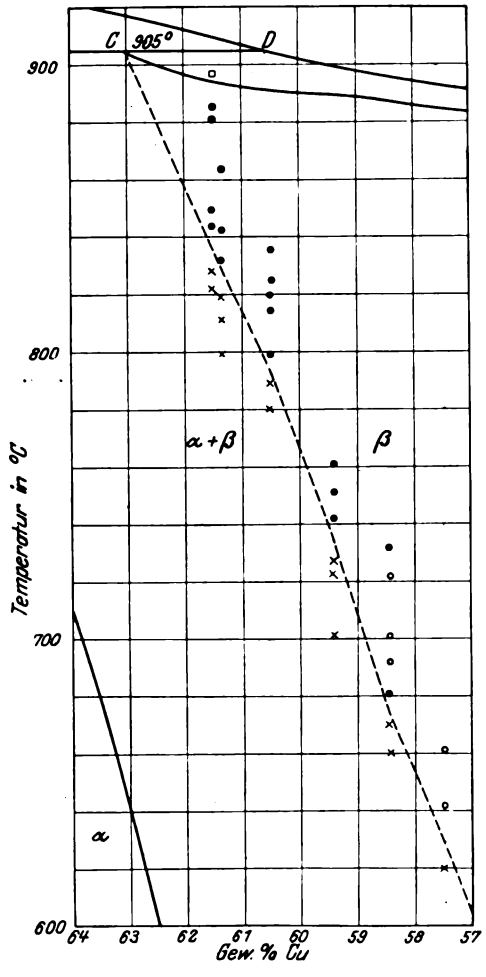


Abb. 101. Die $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve auf Grund der Gefügebeobachtung von abgeschreckten Proben ohne Berücksichtigung der Zusammensetzung nach der Wärmebehandlung (vgl. Abb. 102).
Zeichenerklärung: ● β-Kristallite mit α-Entmischung. ⊙ homogenes β. × $\alpha+\beta$. .. teilweise flüssig.

Die Sättigungsgrenze bei 500° (s. Tabelle 46 und Abb. 100).

Der Verlauf der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve zwischen 600° und 500° wurde aus dem oben angegebenen Grunde nicht noch einmal bestimmt, wohl aber wurde die Sättigungsgrenze bei 500° durch einige Glühungen nachgeprüft.

Aus der Tabelle 46 folgt, daß die Sättigungsgrenze bei dieser Temperatur zwischen 56,5 und 55,5% Cu zu suchen ist. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit den von Mathewson Davidson und Gayler bestimmten Sättigungskonzentrationen (Abb. 16). Eine Wiederholung der Wärmebehandlung mit der 55,5proz. Legierung führte zu demselben Ergebnis (Legierung 55 A 1), so daß die von Mathewson-Davidson und Gayler bestimmten Konzentrationen offenbar nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen.

Die in den Tabellen 41 bis 46 zusammengestellten Wärmebehandlungen und Ergebnisse der Gefügebeobachtung sind in der Abb. 101 in das Temperatur-Konzentrationsschaubild eingezeichnet (vgl. die Zeichenerklärung). Die gestrichelte Kurve entspricht der Grenzkurve auf Grund der mikroskopischen Beobachtung ohne Verwendung der Analysenwerte der Legierungen nach beendeter Wärmebehandlung.

In der Abb. 102 ist der ganze Verlauf von 905 bis 500° unter Berücksichtigung der Zusammensetzung nach dem Glühen und Abschrecken und der von Genders-Bailey (Abb. 16) ausgeführten Versuche gemeinsam mit den früher bestimmten Grenzkurven dargestellt. Danach ist folgendes zu sagen:

Die von uns bestimmte Grenzkurve weicht sehr stark von den von Shepherd, Imai und Jitsuka bestimmten Kurven ab, deckt sich jedoch ziemlich weitgehend mit der Kurve von Mathewson-Davidson und dem von Gayler ermittelten Kurventeil.

Die Shepherdsche Kurve, nach der bis jetzt fast allgemein in Wissenschaft und Technik gearbeitet wurde, ist in ihrem Verlaufe oberhalb von

Digitized by Google

etwa 700° unerklärlich, da aus unseren Versuchen folgt, daß eine noch so schroffe Abschreckung der Legierungen mit 62 bis 60% Cu von Temperaturen oberhalb der Grenzkurve stets ein heterogenes Gefüge hervorruft (Abb. 92). Shepherd macht leider keine Angaben über die Art und Zahl seiner Abschreckversuche.

Die Kurve von Imai ist nicht unmittelbar mit den anderen Kurven zu vergleichen, da sie nicht durch Gefügebeobachtung von abgeschreckten Proben, sondern durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen ermittelt wurde. Aus dem Verlauf der Imaischen Kurve folgt nur, daß diese Methode zur Festlegung einer solchen Löslichkeitskurve nur dann angewendet werden kann, wenn die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit so klein ist, daß in jedem Augenblick Gleichgewicht herrscht.

Der Verlauf der Kurve von Jitsuka bei hohen Temperaturen ist damit zu erklären, daß Jitsuka den Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit und die verschiedene kristallographische Ausbildung der α-Kristalle nicht beachtet hat und nur beobachtet hat, bei welcher Abschrecktemperatur das Gefüge homogen bzw. heterogen war. Die Abschreckgeschwindigkeit wird bei den Versuchen Jitsukas klein gewesen sein, da seine Grenzkurve weit oberhalb unserer Kurve verläuft.

Der von Gayler bestimmte Kurventeil zwischen 600° und 500° entspricht nach Tabelle 46 nicht ganz dem Gleichgewichtszustand, doch ist die Abweichung von unserer Kurve verhältnismäßig gering.

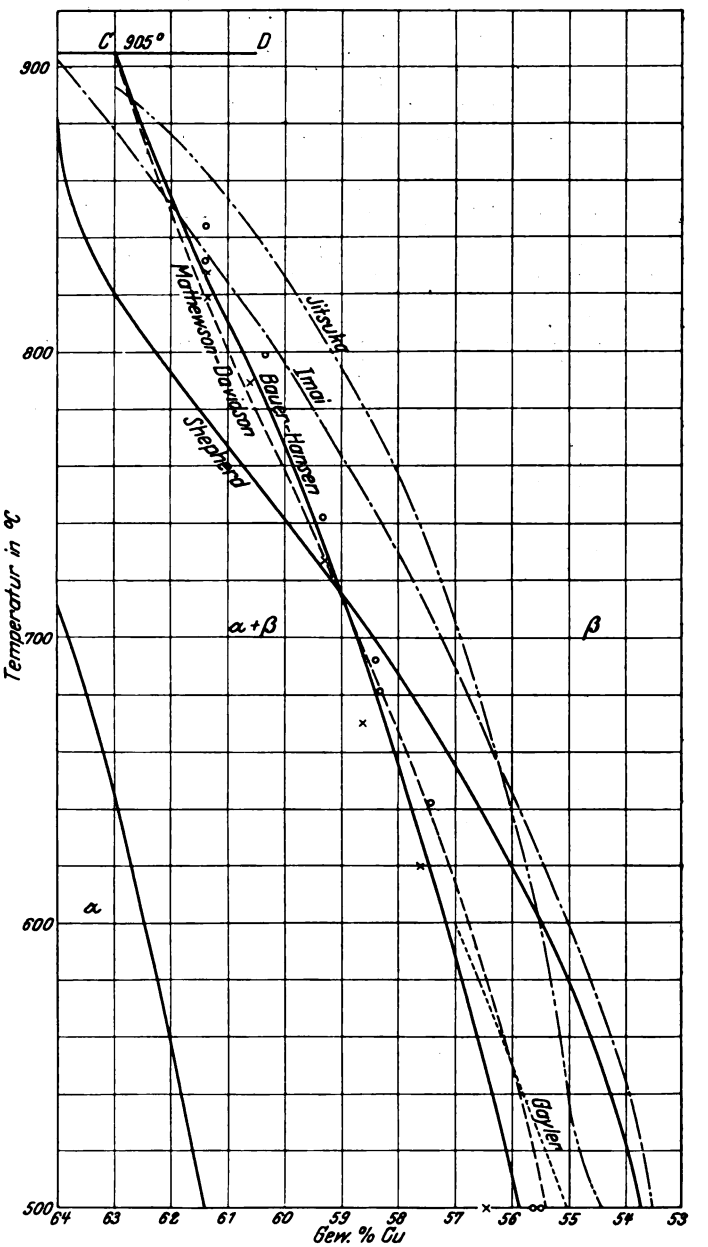


Abb. 102. Die $\beta(\alpha+\beta)$-Gleichgewichtsgrenzkurve nach eigenen Versuchen im Vergleich zu den früher veröffentlichten Kurven.
Zeichenerklärung: ○ Zustandspunkt oberhalb der Gleichgewichtsgrenzkurve.
× „ unterhalb „ „

Die Grenzkurve von Mathewson-Davidson ist der unserigen praktisch gleichzusetzen. Über ihre Bestimmung finden sich Angaben in Tabelle 8.

Digitized by Google

Da die von uns bestimmte $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve eine Gleichgewichtskurve ist, so ist sie selbstverständlich nur auf Gleichgewichtsverhältnisse anzuwenden. Es wird hier ausdrücklich darauf hingewiesen, da in der Praxis häufig Gleichgewichtsschaubilder auf Ungleichgewichte angewendet werden und umgekehrt. Hier läge ein solches Beginnen insofern nahe, als die Abschreckgeschwindigkeit, ein Faktor, dem häufig zu wenige Beachtung geschenkt wird, von vorherrschendem Einfluß auf die Gefügeausbildung ist. Dadurch werden Gleichgewichte vorgetäuscht, wo die Erreichung des Gleichgewichtes überhaupt unmöglich ist.

Als Folgerung für die Praxis ergibt sich:

Beim Abschrecken der Legierungen mit etwa 63 bis 61% Cu von Temperaturen oberhalb der Grenzkurve ist es nahezu unmöglich — wenn nicht ausgeschlossen —, den Gleichgewichtszustand (homogenes β-Gefüge) zu verwirklichen, da mehr oder weniger stark Entmischung der β-Kristallart eintritt. Die durch Entmischung gebildete α-Kristallart liegt in Form von Nadeln vor.

Beim Abschrecken der Legierungen mit etwa 61 bis 59% Cu tritt stets Entmischung der β-Kristallart ein, wenn die Abschrecktemperatur nicht hoch genug (schätzungsweise etwa 50°) oberhalb der Grenzkurve liegt. Bei größeren Stücken ist das Auftreten der Entmischung zu höheren Abschrecktemperaturen verschoben.

Mit weiter fallendem Kupfergehalt der Legierungen wird die Neigung zur Entmischung des β-Mischkristalls während der Abschreckung geringer, da bei diesen Legierungen der Beginn der Entmischung bei Temperaturen liegt, bei denen die Abschreckgeschwindigkeit die Entmischungsgeschwindigkeit übertrifft. Die Größe des abzuschreckenden Stückes und die Abschreckungsverhältnisse spielen natürlich auch hier eine wichtige Rolle.

Werden die Legierungen des $(\alpha+\beta)$-Gebietes bei Temperaturen unterhalb der Grenzkurve geglüht und darauf abgeschreckt, so tritt auch stets bis zu einem gewissen Grade, der von den Abschreckungsverhältnissen abhängt, Entmischung ein, wenn die Abschrecktemperatur oberhalb etwa 725° liegt. Beim Abschrecken von tieferen Temperaturen wird die Entmischung in den meisten Fällen verhindert werden können.

Wenn die $(\alpha+\beta)$-Legierungen langsam im Ofen erkalten, nachdem sie bei Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb der Grenzkurve geglüht waren, so unterscheidet sich ihr Feingefüge nicht sehr voneinander. Die Entmischung ist in beiden Fällen vollständig, doch sind die α-Kristalle in der Probe, die oberhalb der Grenzkurve geglüht war, bedeutend größer als in der anderen. In der unterhalb der Grenzkurve geglühten Probe sind die beim Glühen ungelöst gebliebenen und die beim Erkalten ausgeschiedenen α-Kristalle nicht zu unterscheiden.

2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur.

Über den Verlauf der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve unterhalb 500° liegen nur wenige eingehendere Bestimmungen vor; die meisten Forscher haben sich darauf beschränkt, die Konzentration des an Cu gesättigten β-Mischkristalles nur bei einer Temperatur zu bestimmen unter der Annahme, daß die Löslichkeit sich unterhalb der Temperatur der β-Umwandlung nicht merklich ändert. Einzelheiten sind den Tabellen 10 und 11 und den Abb. 16, 18, 19, 20 und 21 zu entnehmen.

Der Verlauf der Kurve wurde von uns nachgeprüft. Um möglichst schnell zum Gleichgewichtszustand zu gelangen, wurden im Gegensatz zu den Bestimmungen von Mathewson-Davidson (Tabelle 8), Gayler (S. 15), Haughton-Griffiths (S. 24) und Saldau-Schmidt (Anm. S. 23) die Sättigungskonzentrationen für verschiedene Temperaturen auf folgende Weise bestimmt: Die verschiedenen Proben wurden zunächst durch Glühen bei 800° und nachfolgendes Abschrecken in den homogenen β-Zustand übergeführt. Ein nachträgliches Anlassen bei den

Digitized by Google

gewünschten Temperaturen hatte dann bei den Legierungen, deren Zusammensetzungen in das ($\alpha + \beta$)-Gebiet fallen, die Entmischung der instabilen β-Lösung zur Folge, während die Legierungen, die bei der jeweiligen Anlaßtemperatur im homogenen β-Felde liegen, sich nicht veränderten. In der Tabelle 47 sind die Wärmebehandlungen und die Ergebnisse der mikroskopischen Beobachtung zusammengestellt; die Abb. 103 bis 107 geben einige charakteristische Photographien des Feingefüges wieder.

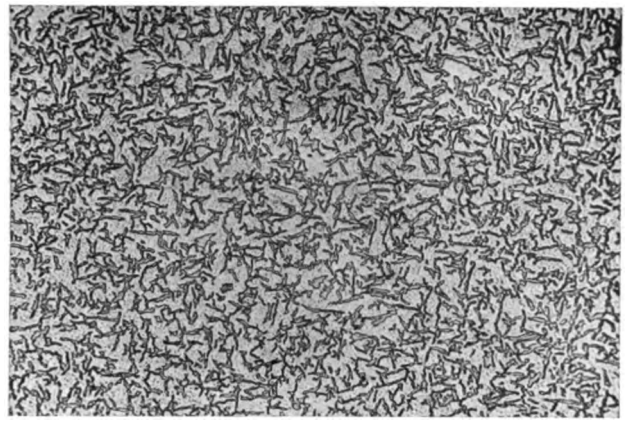


Abb. 103. 56,56% Cu. Bei 800° abgeschreckt und darauf 20 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

Tabelle 47.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
56,34	56,56	56 B	90 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 20 Stdn. bei 400° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	β-Kristallite mit α-Einsprengungen	Abb. 103.
55,46	55,33	55 B		Wie 56 B, jedoch weniger α	Abb. 104.
54,59	54,75	54 B		Wie 55 B, jedoch weniger α	—
54,36	54,36	54 B		Wie 54 B, jedoch sehr wenig α.	Abb. 105.
53,29	—	53 B		Nur β.	—
52,37	—	52 B		Nur β.	—
54,36	54,32	54 B 3	90 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 5 Std. bei 400° geglüht und in Eiswasser bageschreckt.	Im Gegensatz zu 54 B: nur β.	—
55,46	55,25	55 D	90 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 7 Tage bei 200° geglüht und abgeschreckt.	β-Kristallite mit äußerst feinen α-Säumen.	—
54,36	54,35	54 D		Nur β.	—
53,29	—	53 D		Nur β.	—
52,37	—	52 D		Nur β.	—
55,25	55,25	55 C	Wie 55 D, 54 D, 53 D, 52 D und darauf 7 Tage bei 300° geglüht und in Wasser abgeschreckt.	β-Kristallite mit α-Einsprengungen	Abb. 106.
54,35	54,35	54 C		β-Kristallite mit außerordentlich winzigen α-Einsprengungen	Abb. 107.
53,29	—	53 C		Nur β.	—
54,36	—	54 B 1	Wie 54 B und darauf 6 Tage bei 270 bis 280° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Keine Veränderung gegenüber 54 B.	—
54,36	—	54 B 2	Wie bei 54 B 1 und darauf 3 Tage bei 300 bis 340° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Keine Veränderung gegenüber 54 B und 54 B 1	—

Digitized by Google

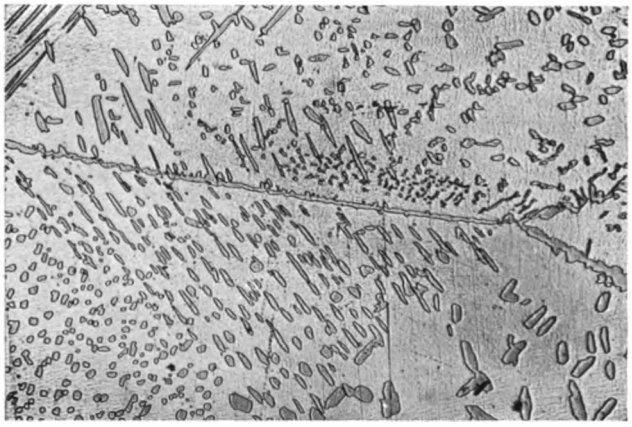


Abb. 104. 55,33% Cu. Wärmebehandlung wie bei Abb. 103. $v = 100$.

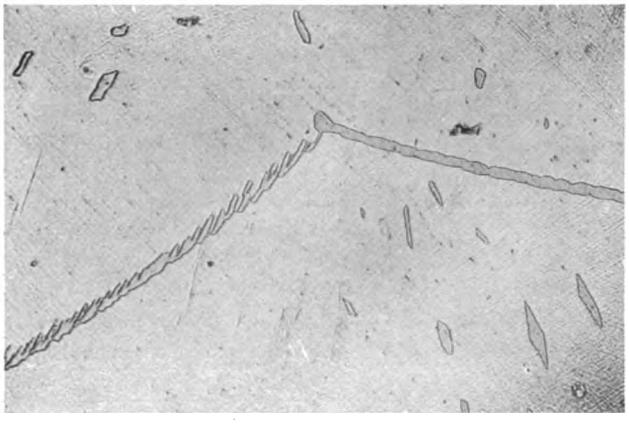


Abb. 105. 54,36% Cu. Wärmebehandlung wie bei Abb. 103. $v = 100$.

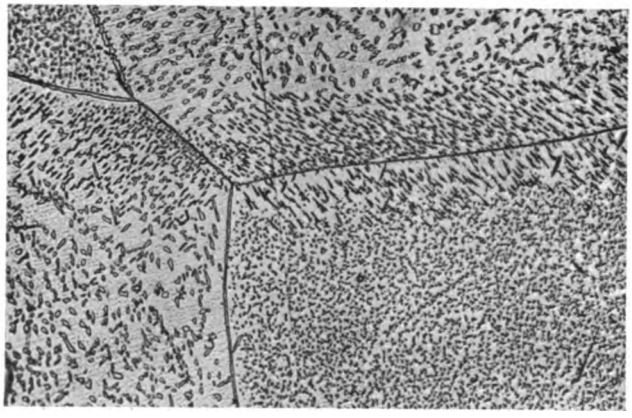


Abb. 106. 55,25% Cu. Bei 800° abgeschreckt und darauf 7 Tage bei 200° und 7 Tage bei 300° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

Aus den Abb. 103 bis 105 (Anlaßtemperatur 400°) *) geht die Mengenabnahme der α-Kristalle mit abnehmendem Kupfergehalt hervor. Bei einer Wiederholung derselben Wärmebehandlung mit der Legierung mit 54,36% Cu blieb die Probe beim Anlassen homogen (Analyse 54,32% Cu). Die Grenzkonzentration bei 400° ist danach mit 54,3% Cu anzunehmen.

Wurden die Legierungen nach dem Abschrecken bei 800° bei 200° angelassen, so trat die Entmischung selbst nach siebentägigem Glühen nicht ein. Eine Anlaßtemperatur von 200° genügt also nicht, um die sich beim Anlassen aus dem β-Mischkristall ausscheidenden winzigen α-Kriställchen mikroskopisch sichtbar zu machen. Wegen der mangelnden Diffusion gelingt es also offenbar nicht, die Sättigungsgrenze bei 200° zu bestimmen. Vielleicht führt eine längere Glühdauer zum Ziel.

Die bei 200° angelassenen Probestücke wurden darauf auf 300° erhitzt und 7 Tage bei dieser Temperatur geglüht. Die Abb. 106 und 107 zeigen, daß nunmehr Entmischung eingetreten ist. Die ausgeschiedenen α-Kristalle sind jedoch trotz der langen Glühdauer bedeutend kleiner als die bei 400° ausgeschiedenen (vgl. Abb. 103 und 104). Die Abb. 107 zeigt außerordentliche winzige α-Kriställchen in geringer Menge. Diese Legierung (54,35% Cu) wird unmittelbar an der Grenzkurve liegen.

Da aus diesen Versuchen nicht hervorgeht, ob eine Löslichkeitsabnahme von 400° bis 300° eintritt, wie von Gayler und Haughton-Griffiths (Abb. 108) angenommen wird, so wurde

*) Die Proben wurden in einen Ofen, dessen Temperatur 430—440° war, gebracht. Die Ofentemperatur sank dabei nicht unter 400°. Diese Maßnahme war notwendig, da sonst bei einer etwa vorhandenen, mit fallender Temperatur auftretenden Löslichkeitsabnahme (Gayler, Haughton-Griffiths) mehr Kristalle ausgeschieden worden wären, als der Anlaßtemperatur entsprochen hätte.

Digitized by Google

folgender Versuch gemacht. Die bei 400° angelassene Legierung mit 54,36% Cu (Abb. 105) wurde zunächst 6 Tage bei 270° bis 278° und darauf weitere 3 Tage bei 300° bis 310° geglüht. Das Gefüge zeigte nach diesen Behandlungen keine Veränderungen gegenüber dem in Abb. 105 wiedergegebenen. Träte zwischen 400° und 300° eine Abnahme der Löslichkeit von α in β ein, so hätten sich in der β-Grundmasse weitere kleine α-Kriställchen ausscheiden müssen. Da also die Grenze zwischen 400° und 300° bei derselben Zusammensetzung liegt, so ist eine Löslichkeitsänderung unterhalb 300° nicht mehr zu erwarten. Langsam im Ofen abgekühlte Legierungen (innerhalb von 3 Tagen) ließen ebenfalls keine Veränderungen erkennen. Die Sättigungsgrenze bei gewöhnlicher Temperatur liegt also bei 54,3% Cu.

Die von uns bestimmte Grenzkurve von 500° bis 300° bzw. Raumtemperatur ist in Abb. 108 zusammen mit den Kurven früherer Arbeiten dargestellt. Der Punkt *n* der Dysektikalen *mno* (453°) wurde durch zwanglose Verlängerung des oberen Kurventeils (Abb. 102) über 500° hinaus gefunden. Er liegt bei etwa 55,3% Cu. Da eine feststellbare Löslichkeitsabnahme nach unseren Versuchen nicht eintritt, so verläuft die Kurve von 453° bis Raumtemperatur senkrecht bei 54,3% Cu. Diese Konzentration des an Kupfer gesättigten β-Mischkristalles deckt sich mit der von uns auf Grund der früheren Arbeiten angenommenen (vgl. Tabelle 11, S. 25).

c) Die $\beta(\beta + \gamma)$-Grenzkurve.
(Vgl. Abschnitt A, I, b, 7; S. 26 bis 28.)

Wie aus Abb. 22 hervorgeht, weichen die von verschiedener Seite

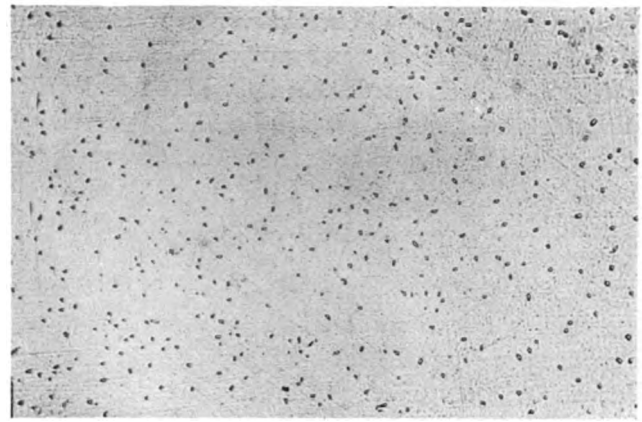


Abb. 107. 54,35% Cu. Wärmebehandlung wie bei Abb. 106. $v = 100$.

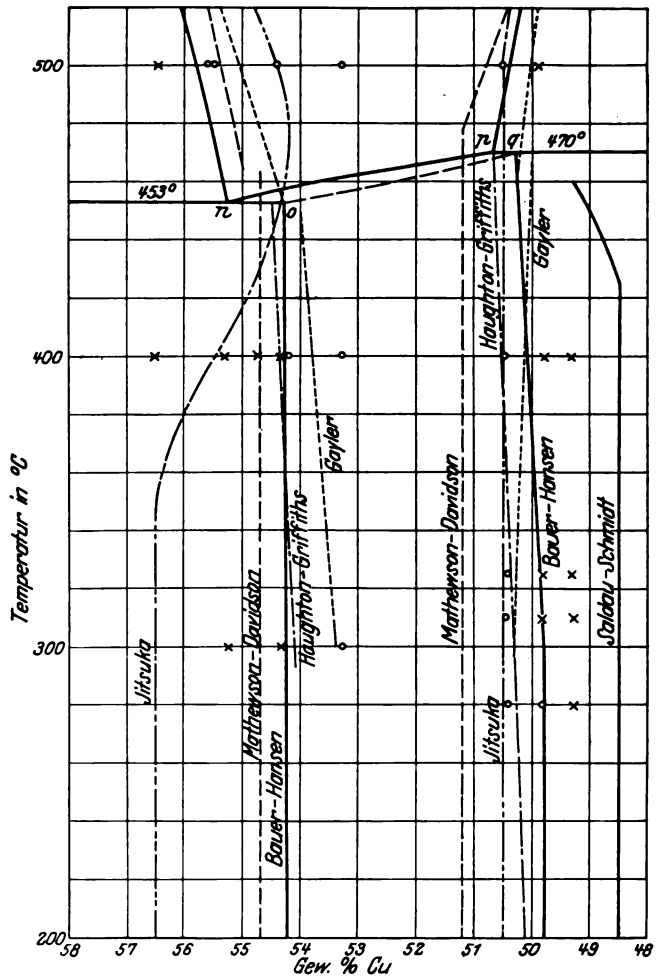


Abb. 108. Die $\beta(\alpha + \beta)$- und $\beta(\beta + \gamma)$-Grenzkurven von 500–300° nach eigenen Versuchen im Vergleich zu früher veröffentlichten Kurven. Zeichenerklärung: ⊙ homogenes Gefüge. × heterogenes Gefüge.

Digitized by Google

festgestellten $\beta(\beta+\gamma)$-Grenzkurven sehr erheblich voneinander ab. Alle diese Kurven mit Ausnahme derjenigen von Imai sind durch Gefügebeobachtung von abgeschreckten Probestücken ermittelt worden. Zwischen 600° und 470° ist der kürzlich von Gayler bestimmte Verlauf anzunehmen (vgl. Tabelle 14). Der Verlauf oberhalb 600° ist dagegen noch völlig ungewiß. Dasselbe gilt von der Grenzkurve unterhalb 470°. An neueren Bestimmungen stehen hier die Ergebnisse von Jitsuka, Gayler und Haughton-Griffiths den Ergebnissen von Saldau-Schmidt gegenüber (vgl. Tabelle 16).

1. Der Kurventeil von 833° bis 500°.

Einige orientierende Abschreckversuche bestätigten die Vermutung, daß auch bei den Legierungen dieser Löslichkeitskurve, die ja in ihrer Gestalt der $\beta(\alpha+\beta)$-Kurve sehr ähnlich ist, die Gefügeausbildung beim Abschrecken allein von der Abschreckgeschwindigkeit abhängt.

Tabelle 48.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
50,54 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	50	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	Homogene β-Kristallite.	—
	—	50 A	60 Min. bei 825° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 50.	—
	—	50 B	8 Std. bei 650° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 50.	—
	50,52	50 A 1	In 4 Std. von 760° auf 500° abgekühlt und darauf in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 50.	—
49,74 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	495	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta+\gamma$; β-Polygone, die von einem feinen γ-Saum eingerahmt und von wenigen γ-Kriställchen durchsetzt sind.	—
	—	495 A	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	—	495 B	26 Std. bei 600 bis 605° geglüht und bei 603° in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	49,90	495 A 1	Wie 50 A 1.	$\beta+\gamma$; β-Kristallite, die von γ-Kristallen umgeben und durchsetzt sind.	Abb. 109.
49,33 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	49	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta+\gamma$; wie 495, jedoch mehr γ.	
	—	49 C	60 Min. bei 818° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	—	49 F	120 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	—	49 G	120 Min. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Homogene β-Kristallite.	—
	—	49 H	Wie 50 B.	Homogene β-Kristallite.	—
	49,64	49 D	Wie 495 B.	Homogene β-Kristallite.	Abb. 110.
	—	49 G 1	Wie 50 A 1.	$\beta+\gamma$; wie 495 A 1, jedoch mehr γ.	—

Digitized by Google

Die Bestimmung der Gleichgewichtskurve gelang jedoch auch hier durch den Umstand, daß sich die durch Entmischung entstandenen γ-Kristalle einwandfrei von den ungelöst gebliebenen γ-Kristallen unterscheiden ließen.

Abb. 109. 49,90% Cu. Bei 500° abgeschreckt. $v = 100$.

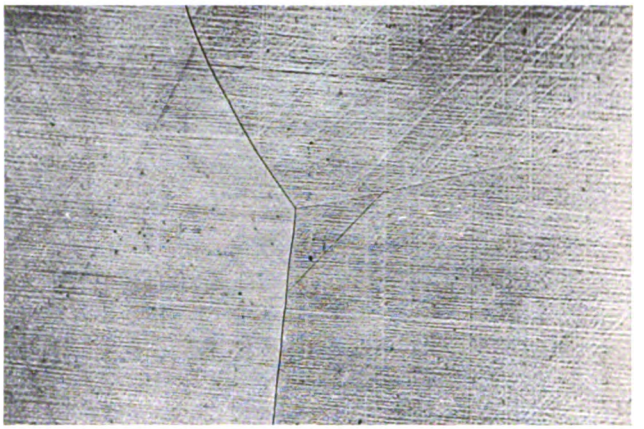


Abb. 110. 49,64% Cu. Bei 603° abgeschreckt. $v = 100$.

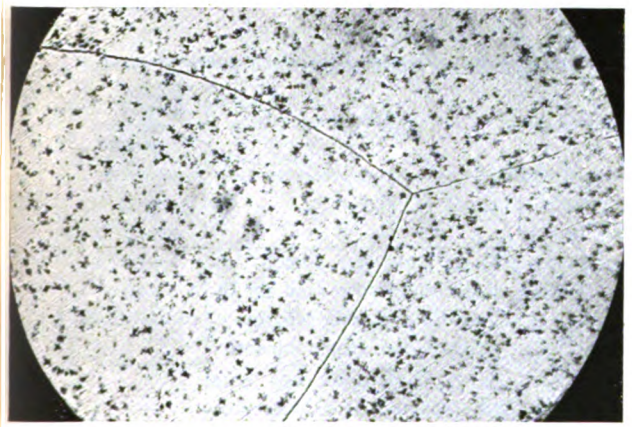


Abb. 111. 48,46% Cu. Bei 750° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

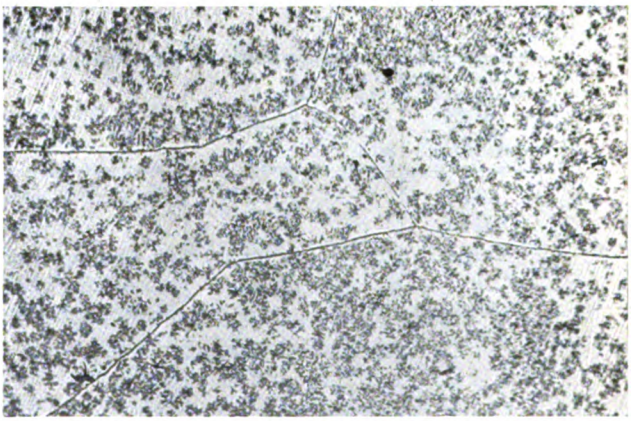


Abb. 112. 48,47% Cu. Bei 675° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

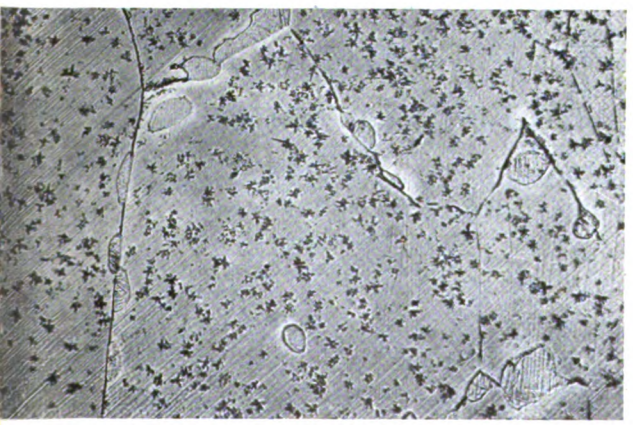


Abb. 113. 48,46% Cu. Bei 650° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

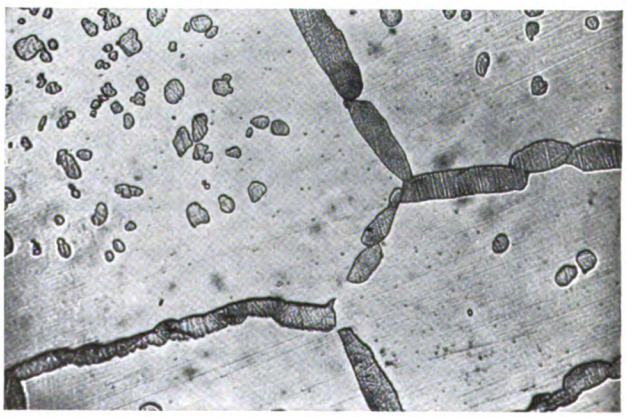


Abb. 114. 48,64% Cu. Bei 603° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Digitized by Google

Im Gegensatz zu der Bestimmung der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve wurde bei der Festlegung dieser Kurve in der Weise verfahren, daß die fraglichen Legierungen alle bei denselben Temperaturen, die sich um 25° voneinander unterschieden, geglüht und abgeschreckt wurden, wodurch man schneller zu einem Überblick gelangt. Im übrigen wurden die Versuche in derselben Weise ausgeführt wie bei der $\beta(\alpha+\beta)$-Grenzkurve (s. S. 90).

An Hand der Tabellen 48 bis 52, der Gefügebilder (Abb. 109 bis 120) und der Abb. 121 ist über das Verhalten der Legierungen beim Abschrecken folgendes zu sagen:

Die Legierungen mit 50,54, 49,74 und 49,33% Cu (s. Tabelle 48 und Abb. 109 und 110).

Beim Abschrecken in Eiswasser, das durchweg als Abschreckflüssigkeit verwendet wurde, trat bei diesen Legierungen bei Temperaturen von 800° bis 600° keine Entmischung auf, da in ihnen die Entmischung bei Temperaturen beginnt, bei denen die Beweglichkeit der Atome bereits so kleine Werte angenommen hat, daß die Abschreckgeschwindigkeit die Entmischungsgeschwindigkeit übertrifft. Beim Abschrecken dieser Legierungen blieb also stets der Gleichgewichtszustand (homogener β-Mischkristall) erhalten. Nach den Legierungen 50 A 1 und 495 A 1 (Abb. 109) verläuft die Grenzkurve bei 500° in Übereinstimmung mit Gayler zwischen 50,52 und 49,90% Cu.

Die Legierung mit 48,46% Cu (vgl. Tabelle 49 und Abb. 111 bis 114).

Tabelle 49.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
48,46 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	48	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta+\gamma$.	—
	—	48 C	70 Min. bei 840° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\gamma$; trotz der hohen Abschrecktemperatur sind im Inneren der β-Körner winzige γ-Kriställchen ausgeschieden.	—
	—	48 A	90 Min. bei 830° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\gamma$; β-Kristallite mit zum Teil starken γ-Ausscheidungen (Entmischung).	—
	—	48 D	120 Min. bei 750° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\gamma$; β-Kristallite mit γ-Entmischung.	Abb. 111.
	—	48 E	4 Std. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\gamma$; wie 48 G, vgl. Abb. 112.	—
	48,47	48 G	5½ Std. bei 675° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\gamma$; β-Kristallite mit γ-Entmischung.	Abb. 112.
	48,46	48 F	8 Std. bei 650° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta+\gamma$; β-Kristallite mit γ-Entmischung und ungelöst gebliebenen γ-Kristallen.	Abb. 113.
	48,64	48 B	Wie 495 B.	$\beta+\gamma$; keine Entmischung.	Abb. 114.

Bei dieser und den kupferärmeren Legierungen war der homogene β-Zustand selbst durch Abschrecken im Rosenhain-Ofen nicht zu erhalten, da der Beginn der Entmischung bei Temperaturen liegt, bei denen die Entmischungsgeschwindigkeit größer als die Abschreckgeschwindigkeit ist. Sogar beim Abschrecken von 840°, einer Temperatur, die 170° (!) oberhalb der

Digitized by Google

Temperatur des Beginns der Entmischung liegt, war eine schwache Ausscheidung von winzigen γ-Kriställchen nicht zu verhindern. Mit fallender Abschrecktemperatur nahm die Entmischung natürlich zu, doch wurde die Beobachtung gemacht, daß der Grad der Ausscheidung häufig in verschiedenen β-Kristalliten ein verschieden großer war. Die Abb. 111 und 112 geben das Feingefüge von zwei Probestücken wieder, die oberhalb der Gleichgewichtskurve abgeschreckt wurden. Man erkennt, daß die γ-Ausscheidung in Form von kleinen Sternchen erfolgt ist und daß die Menge dieser Ausscheidungen mit fallender Abschrecktemperatur zunimmt. Bei achtstündigem Glühen bei 650° blieben geringe Anteile der γ-Kristallart ungelöst; dieser Zustandspunkt liegt also unterhalb der Gleichgewichtsgrenzkurve. Die Entmischung wurde jedoch beim Abschrecken von dieser Temperatur noch nicht völlig unterbunden (Abb. 113). Erst beim Abschrecken von 600°, bei welcher Temperatur die Menge der ungelöst gebliebenen γ-Kristalle entsprechend größer ist, wurde die Entmischung der γ-Grundmasse völlig verhindert (Abb. 114). Die Gleichgewichtstemperatur des Überganges homogen $\rightleftarrows$ heterogen liegt nach den Abb. 112 und 113 für diese Legierung zwischen 675° und 650°, während nach den Abb. 110 und 114 die Grenze für 600° in Übereinstimmung mit Jitsuka und Gayler (Abb. 121) zwischen 49,64 und 48,64% Cu verläuft.

Die Legierung mit 47,40% Cu (vgl. Tabelle 50 und Abb. 115 bis 118).

Tabelle 50.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
47,40 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	47	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$.	—
	—	47 D	120 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β-Kristallite mit γ-Entmischung, ähnlich Abb. 112.	—
	—	47 E	180 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β-Kristallite mit γ-Entmischung, genau wie Abb. 115.	—
	47,46	47 H	180 Min. bei 722° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β-Kristallite, die völlig entmischt sind. Kein ungelöst gebliebenes γ.	Abb. 115.
	47,48	47 G	360 Min. bei 700° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; gr. ehemalige Kristallite, die völlig entmischt sind, und ungelöst gebliebene γ-Kristalle.	Abb. 116.
	47,52	47 F	$5^1/_2$ Std. bei 675° geglüht und im Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 47 G, jedoch mehr ungelöst gebliebenes γ.	Abb. 117 und 118.
	47,26	47 C	8 Std. bei 650° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; keine Entmischung, ähnlich Abb. 112, jedoch mehr γ.	—

In der Abb. 115 ist das Feingefüge eines Probestückes, das nur wenige Grad oberhalb der Gleichgewichtskurve abgeschreckt war, wiedergegeben. Gegenüber der Abb. 112 ist hier der Grad der Entmischung bedeutend stärker; auch sind die γ-Kriställchen größer. Die Probe, deren Gefüge die Abb. 116 darstellt, ist 22° tiefer (700°) abgeschreckt worden. Man erkennt, daß auch in diesem Falle die ehemaligen β-Kristallite vollkommen entmischt sind, daß aber im Gegensatz zur Abb. 115 auch noch größere γ-Kristalle an den Korngrenzen und im

Digitized by Google

Korninneren vorhanden sind. Diese größeren Kristalle sind beim Glühen ungelöst geblieben. Die Menge dieser ungelöst gebliebenen γ-Kristalle nimmt bei weiter fallenden Glühtemperaturen zu (vgl. Abb. 117, bei der die β-Grundmasse außerdem völlig entmischt ist). Um zu zeigen,

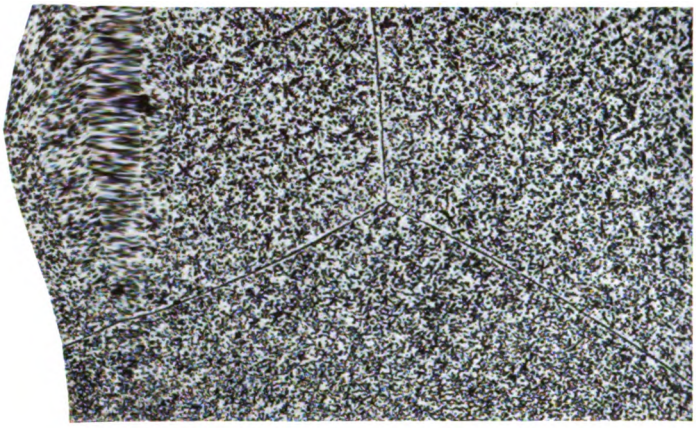


Abb. 115. 47,46% Cu. Bei 722° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

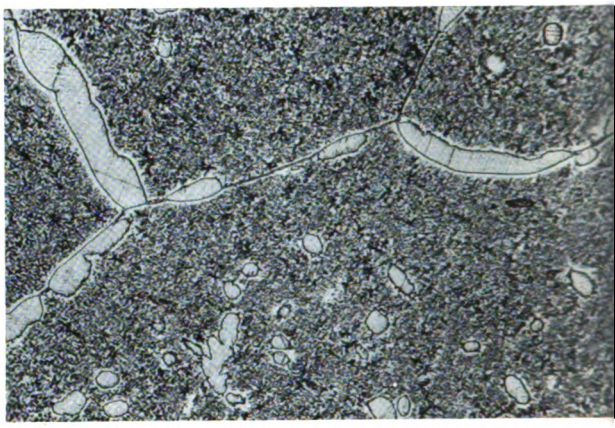


Abb. 116. 47,48% Cu. Bei 700° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

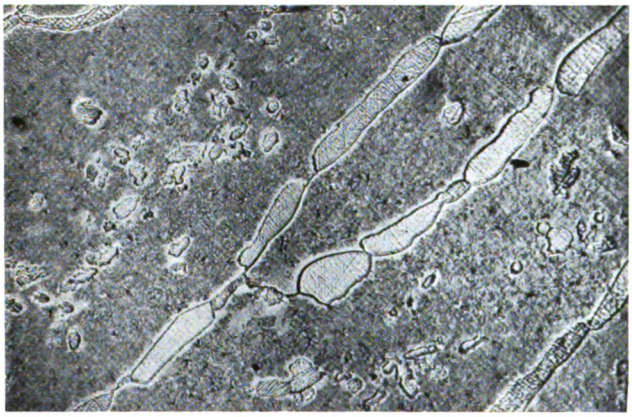


Abb. 117. 47,52% Cu. Bei 675° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

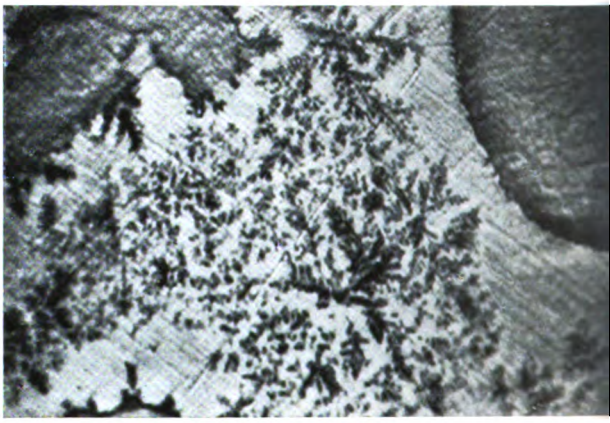


Abb. 118. 47,52% Cu. Bei 675° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$

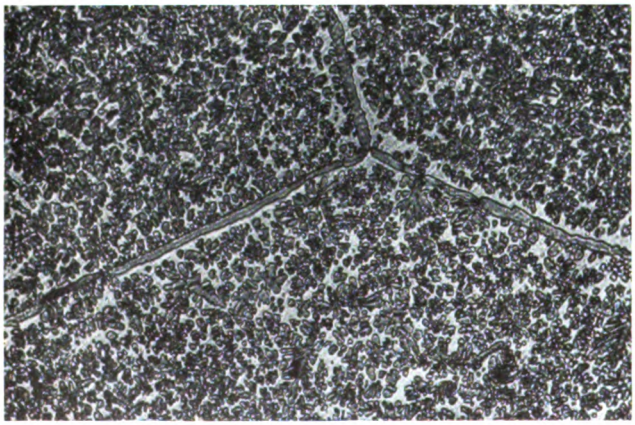


Abb. 119. 46,35% Cu. Bei 775° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 300$.

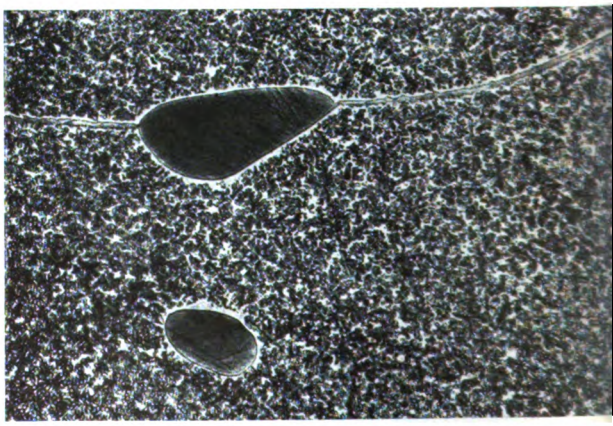


Abb. 120. 46,21% Cu. Bei 750° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Digitized by Google

wie feinkörnig die γ-Ausscheidung der Abb. 117 ist, ist in Abb. 118 ein Teil davon in 1000facher Vergrößerung wiedergegeben.

Die Legierung mit 46,39% Cu (vgl. Tabelle 51 und Abb. 119 und 120).

Tabelle 51.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
46,39 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	46	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$.	—
	—	46 D	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ähnlich Abb. 115.	—
	—	46 A	120 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ehemalige β-Polygone, die vollkommen entmischt sind. Entmischung grobkristallin. Ähnlich Abb. 119.	—
	46,35	46 G	120 Min. bei 775° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; die β-Kristallite sind völlig entmischt; kein ungelöst gebliebenes γ.	Abb. 119.
	46,21	46 B	180 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β-Polygone mit völliger, grober Entmischung und sehr wenigen ungelösten γ-Kristallen.	Abb. 120.
	46,30	46 F	180 Min. bei 725 bis 727° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ähnlich Abb. 116, jedoch mehr γ.	—
	—	46 C	360 Min. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ähnlich Abb. 117.	—

Nach den Abb. 119 ($v = 300$!) und 120 liegt die Gleichgewichtstemperatur des Überganges $\beta \rightleftarrows \beta + \gamma$ zwischen 775° und 750°. Beim Abschrecken von diesen Temperaturen durcheilt das Probestück Temperaturgebiete, in denen die Diffusion im festen Zustande beträchtlich ist, so daß die im ersten Augenblick ausgeschiedenen kleinen γ-Kriställchen sich zu größeren zusammenballen können.

Die ungelöst gebliebenen γ-Kristalle sind jedoch noch einwandfrei von den durch Entmischung der β-Kristalle entstandenen zu unterscheiden.

Die Legierungen mit 45,27, 44,24 und 43,39% Cu (vgl. Tabelle 52).

Da bei diesen Legierungen die Abschrecktemperaturen naturgemäß noch höher liegen als bei der vorhergehenden Legierung, so sind die durch Entmischung ausgeschiedenen γ-Kristalle auch noch gröber. Eine Erhöhung der Abschreckgeschwindigkeit hat keinen Einfluß mehr auf die Zahl und Größe der γ-Kristalle. Da das Feingefüge sich in nichts mehr von den Abb. 119 und 120 unterscheidet, so kann auf die Wiedergabe weiterer Mikrophotographien verzichtet werden. Einzelheiten gehen aus der Tabelle 52 hervor.

Digitized by Google

Tabelle 52.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
45,27 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	45	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$\beta + \gamma$.	—
	—	45 F	5 Min. bei 850° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$ + schnell erstarrte Schmelze.	—
	—	45 D	30 Min. bei 830° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; β-Polygone mit völliger, ziemlich grober Entmischung, kein ungelöst gebliebenes γ.	—
	—	45 I	60 Min. bei 820° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 45 D.	—
	45,26	45 G	120 Min. bei 800° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 45 D.	—
	45,32	45 H	60 Min. bei 800° geglüht und darauf 30 Min. bei 775° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt (Rosenhain-Ofen).	$\beta + \gamma$; β-Polygone, die völlig entmischt und von großen, ungelöst gebliebenen γ-Kristallen umgeben sind.	—
	—	45 B	360 Min. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; ehemalige β-Kristallite mit vollkommener Entmischung und großen γ-Kristallen	—
44,24	—	44	Im Ofen erkaltet.	$\beta + \gamma$.	—
(Regulus von der Aufnahme der Abkühlungskurve.)	—	44 C	15 Min. bei 840° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Wie 45 F.	—
	—	44 B	30 Min. bei 830° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; grobe Entmischung, kein ungelöst gebliebenes γ	—
	—	44 A	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 44 B.	—
	—	44 D	60 Min. bei 800° im Rosenhain-Ofen geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\beta + \gamma$; wie 45 H.	—
43,39 (Unteres Drittel des Gußstabes.)	—	43	In kalte Kokille vergossen. Unbehandelt.	$(\gamma + \beta)$; keine ehemaligen β-Körner mehr.	—
	—	43 D	30 Min. bei 830° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$(\gamma + \beta)$; wie 44 B.	—
	43,78	43 C	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$(\gamma + \beta)$; wie 43 B, vgl. Abb. 136.	—
	43,58	43 B	120 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\gamma + \beta$; γ-Kristalle in β-Grundmasse, die entmischt ist.	Abb. 136.
	43,30	43 E	24 Std. bei 600° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\gamma + \beta$; γ-Kristalle in β-Grundmasse, keine Entmischung.	—

Die durch die Abschreckversuche ermittelten Zustandspunkte der Legierungen der $\beta(\beta + \gamma)$-Grenzkurve sind in Abb. 121 in das Temperatur-Konzentrationsschaubild eingezeichnet, und zwar wurden für die Punkte, die für den Verlauf der Grenzkurve maßgebend sind, die Zusammensetzungen nach beendeter Wärmebehandlung berücksichtigt. Wenn also die durch Abschrecken

Digitized by Google

hervorgerufene Heterogenität und die Heterogenität des Gleichgewichtszustandes unterschieden werden, so weicht der Verlauf der Grenzkurve von den früher bestimmten Kurven von Shepherd und Jitsuka um ein Bedeutendes ab. Letztere sind nicht als Gleichgewichtskurven anzusehen, sondern als Grenzkurven, die nur für die ganz bestimmten Versuchsverhältnisse dieser Forscher gelten. Von 600° bis 500° stimmt die von uns ermittelte Kurve sehr gut mit den Kurven von Jitsuka und Gayler überein.

2. Der Kurventeil von 500° bis Raumtemperatur.

Der Verlauf dieses Kurventeiles steht, wie Abb. 108 zeigt, noch nicht endgültig fest. Von den neueren Bestimmungen steht die Kurve von Saldau-Schmidt den Kurven von Gayler und Haughton-Griffiths gegenüber. Nach Saldau-Schmidt ist eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn (49,3% Cu) von 460° bis Zimmertemperatur homogen; die Verbindung soll sich beim Abkühlen durch die Reaktion $\beta + \gamma \rightarrow \beta'$ bilden (vgl. auch die Ausführungen auf S. 27 f).

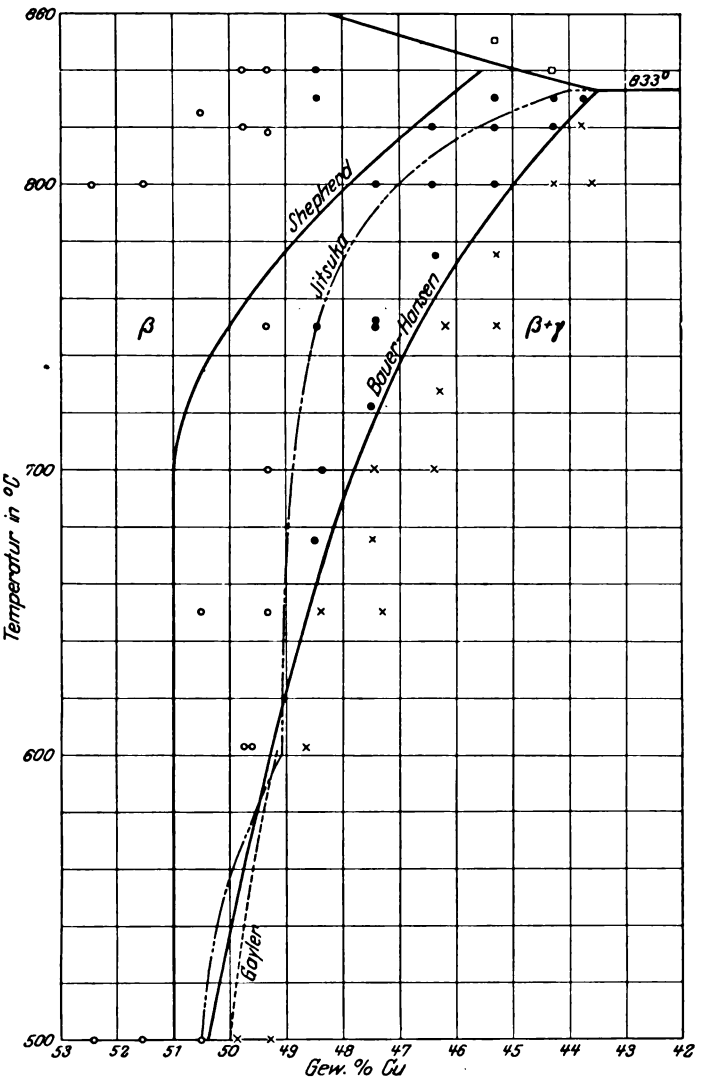


Abb. 121. Die $\beta(\beta + \gamma)$-Gleichgewichtsgrenzkurve nach eigenen Versuchen im Vergleich zu den früher veröffentlichten Kurven.
Zeichenerklärung: ● β-Kristallite mit γ-Entmischung. o homogenes β. × $\beta + \gamma$. ⌴ teilweise flüssig.

Um diese Verhältnisse klarzustellen, wurden die fraglichen Legierungen im homogenen β-Felde bei 800 bis 820° geglüht und schroff abgeschreckt. Nachdem durch die mikroskopische Prüfung bestätigt war, daß die Legierungen tatsächlich homogen waren, wurden die Proben darauf bei 400°, 325°, 280° und 200° angelassen. Beim Glühen bei 400°, 325° und 280° trat bei den Legierungen, deren Zusammensetzung in das $(\beta + \gamma)$-Gebiet fällt, Entmischung ein, während die Glühung bei 200° selbst nach 15 Tagen noch keine Entmischung bewirkte, ganz analog dem Verhalten der $(\alpha + \beta)$-Legierungen (Tabelle 47). Die Kurve konnte daher nur bis herunter zu etwa 300° verfolgt werden. Einzelheiten gehen aus der Tabelle 53 und der Abb. 108 hervor. Die Abb. 122 bis 127 geben einige Gefügebilder wieder.

Aus den Abb. 122 und 123 einerseits und 124 und 125 andererseits geht die Zunahme der Menge der γ-Kristallart mit abnehmendem Cu-Gehalt hervor. Die Löslichkeitszunahme von

Digitized by Google

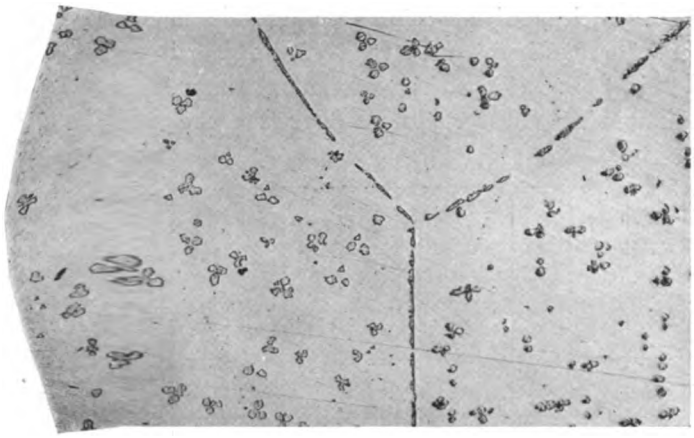


Abb. 122. 49,78% Cu. Bei 800° abgeschreckt und darauf 120 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. v = 100.

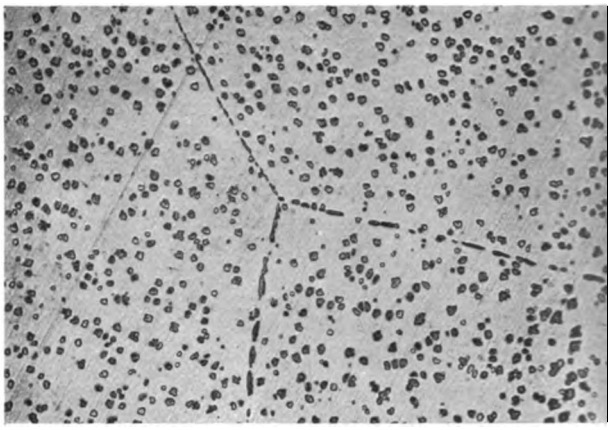


Abb. 123. 49,36% Cu. Behandlung wie bei Abb. 122. v = 100.

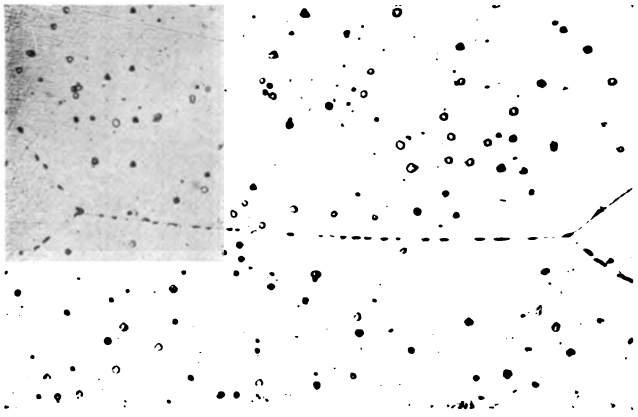


Abb. 124. 49,81% Cu. Bei 820° abgeschreckt und darauf 170 Std. bei 325° geglüht und abgeschreckt. v = 100.

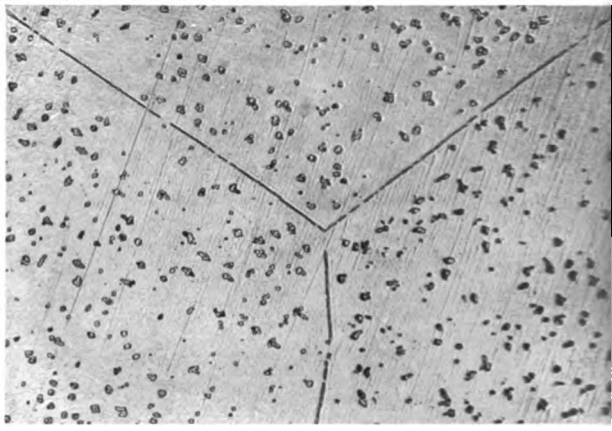


Abb. 125. 49,39% Cu. Behandlung wie bei Abb. 124. v = 100.

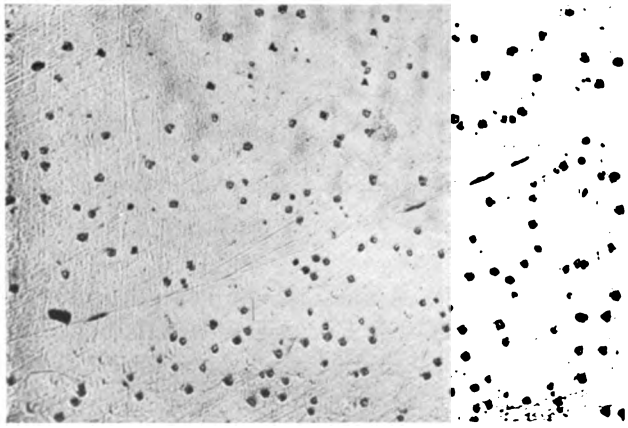


Abb. 126. 49,27% Cu. Bei 820° abgeschreckt und darauf 15 Tage bei 200° und 6 Tage bei 270–280° geglüht und abgeschreckt. v = 100.

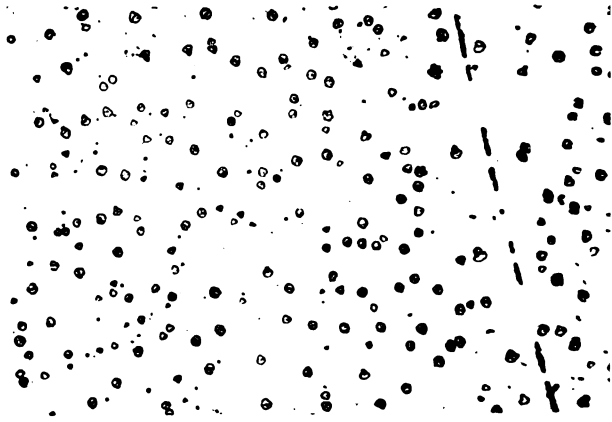


Abb. 127. 49,27% Cu. Behandlung wie bei Abb. 126 und darauf 3 Tage bei 300–310° geglüht und abgeschreckt. v = 100.

Digitized by Google

γ in β mit fallender Temperatur ist aus den Abb. 122 und 124 für die Legierung 495 und aus den Abb. 123, 125 und 126 für die Legierung 49 zu erkennen. Damit ist die von Haughton-Griffiths gefundene Löslichkeitszunahme mikroskopisch bestätigt worden. Die bei 310° abgeschreckte Legierung 495 O (Tabelle 53) enthielt nur sehr wenige γ-Kriställchen in den β-Kristalliten; sie liegt also in unmittelbarer Nähe der Grenze für diese Temperatur. Die Löslichkeitsabnahme mit steigender Temperatur konnte sehr gut dadurch verfolgt werden, daß die bei 270 bis 280° angelassenen Legierungen nacheinander bei 310°, 325° und 400° geglüht wurden (vgl. Abb. 126 und 127).

Tabelle 53.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu vor der Wärmebehandlung	Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu nach der Wärmebehandlung	Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
51,53	—	51 K	60 Min. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 20 Std. bei 400° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β.	—
50,54	50,48	50 K		Nur β.	—
49,74	49,78	495 K		β-Kristallite mit γ-Einsprengungen	Abb. 122.
49,33	49,36	49 K		Wie 495 K.	Abb. 123.
50,54	—	50 L	90 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 170 Std. bei 325° geglüht und in Eiswasser abgescheckt.	Nur β.	—
49,74	49,81	495 L		β-Kristallite mit γ-Einsprengungen	Abb. 124.
49,33	49,39	49 L		Wie 495 L.	Abb. 125.
48,46	—	48 L 1		wie 495 L	—
49,33	—	49 L 1	Wie 49 L und darauf 43 Std. bei 400° geglüht und in Wasser abgeschreckt.	Wie 49 K.	—
51,53	—	51 M	60 Min. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt und darauf 15 Tage bei 200° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt	Nur β.	—
50,54	50,45	50 M		Nur β.	—
49,74	49,85	495 M		Nur β.	—
49,33	49,27	49 M		Nur β.	—
51,53	—	51 N	Wie 51 M, 50 M, 495 M, 49 M und darauf 6 Tage bei 270 bis 280° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β.	—
50,54	50,45	50 N		Nur β.	—
49,74	49,85	495 N		Nur β.	—
49,33	49,27	49 N		β-Kristallite mit γ-Einsprengungen.	Abb. 126.
51,53	—	51 O	Wie 51 N, 50 N, 495 N, 49 N und darauf 3 Tage bei 300 bis 310° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur β.	—
50,54	50,45	50 O		Nur β.	—
49,74	49,85	495 O		β-Kristallite mit außerordentlich wenigen γ-Einsprengungen.	—
49,33	49,27	49 O		Wie 495 O, jedoch mehr γ.	Abb. 127.

Die Abweichung unserer Grenzkurve (Abb. 108) von den Kurven von Gayler und Haughton-Griffiths ist verhältnismäßig gering; zu der Kurve von Saldau-Schmidt steht sie jedoch im Gegensatz. Aus unseren Versuchen folgt also, daß eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn von 470 bis 300° bestimmt aus 2 Kristallarten besteht.

Würde unsere Kurve über ihren bis 300° angegebenen Verlauf hinaus geradlinig verlängert werden, so würde sie bei etwa 150° die Zusammensetzung CuZn erreichen, doch ist eine solche Annahme keineswegs zu rechtfertigen, zumal bei den anderen Sättigungsgrenzen unterhalb

Digitized by Google

300° keine Löslichkeitsänderungen mehr stattfinden. Auf jeden Fall gelingt es auf dem von uns eingeschlagenen Wege nicht, den Verlauf bis herab zu 200° zu verfolgen, da die Temperatur nicht ausreicht, um Entmischung hervorzurufen. Ebensowenig würde ein wochen- oder monatelanges Glühen bei dieser Temperatur ein Inlösunggehen von γ-Kristallen bewirken. Wir zeichneten daher den in Abb. 108 angegebenen Verlauf, obwohl die Kurve nur bis herab zu 280° verfolgt werden konnte.

d) Ergänzende Untersuchung über die Umwandlung im β-Mischkristall.

Die β-Umwandlung ist sehr eingehend untersucht worden (Abschnitt A, II, a). Die Gestalt der Eigenschafts-Temperaturkurven und der Temperatur-Konzentrationskurve sind dabei mehrfach von verschiedener Seite bestätigt worden. Wir glaubten daher von einer nochmaligen Überprüfung absehen zu können. Abgesehen von den verschiedenen Auffassungen über die bisher noch ungeklärte Natur der β-Umwandlung stehen nur noch die Ergebnisse von Jitsuka denen aller anderen Forscher gegenüber (vgl. die Ausführungen auf S. 56f.). Es war also zu untersuchen, ob die β-Umwandlung, wie Jitsuka annimmt, eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta' \rightleftarrows \beta''$ ist, oder nur eine einfache, wie allgemein angenommen wird.

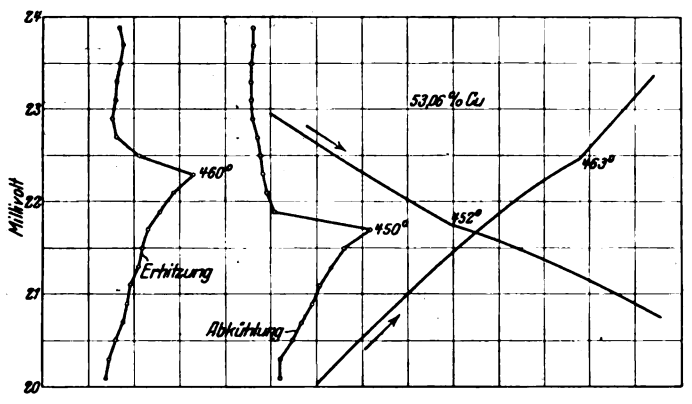


Abb. 128. Erhitzungs- und Abkühlungskurven im Temperaturbereich der β-Umwandlung einer Legierung mit 53,06% Cu.

Zu diesem Zweck wurden die Versuche von Jitsuka wiederholt. Die Umwandlung wurde durch Aufnahme von Zeit-Temperaturkurven und Zeitdifferenz-Temperaturkurven studiert. Langsam aus dem Schmelzfluß erstarrte Reguli von 250 g (Jitsuka verwendete Reguli von 25 g) wurden mit einem Bohrloch versehen, in welches ein ungeschütztes Silber-Konstantanthermoelement eingeführt wurde, derart, daß die Lötstelle sich in der Mitte des Stückes in direkter Verbindung mit der Probe befand. Die Reguli wurden mit einer Asbesthülle umgeben und im elektrischen Ofen bis auf 500° erhitzt. Durch Probieren wurde die günstigste Abkühlungsgeschwindigkeit ermittelt, bei der die Knicke auf den Kurven am besten hervortreten mußten. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 25 Sekunden pro 1°, die Erhitzungsgeschwindigkeit etwa 10 Sekunden pro 1°. Bei keiner der in Tabelle 54 angeführten Legierungen konnte irgendeine Andeutung

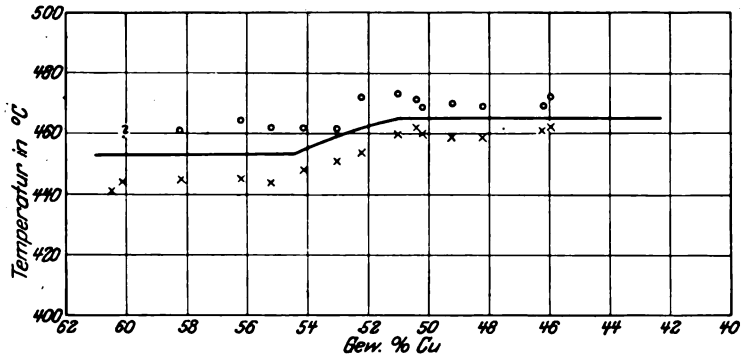


Abb. 129. Temperaturen der β-Umwandlung nach eigenen Versuchen. o Erhitzung, × Abkühlung.

Digitized by Google

für eine doppelte Umwandlung festgestellt werden, so daß angenommen werden muß, daß die Ergebnisse Jitsukas auf Versuchsfehler oder Fehlschlüsse zurückzuführen sind. Die Kurven hatten alle die in Abb. 128 wiedergegebene Gestalt. Daraus geht hervor, daß der Beginn und das Ende der Umwandlung bei dem herrschenden Wärmefluß um etwa 10° auseinander liegen. Des weiteren geht aus der Tabelle 54 und der Abb. 129 die gleiche Konzentrationsabhängigkeit der Umwandlungstemperatur hervor, die auch von früheren Autoren festgestellt wurde.

Tabelle 54*).

Gew.-% Cu	Beginn der Umwandlung beim Erkalten ° C	Ende der Umwandlung beim Erhitzen ° C	Gew.-% Cu	Beginn der Umwandlung beim Erkalten ° C	Ende der Umwandlung beim Erhitzen ° C
74,62	—	—	53,06	451	462
69,14	—	—	52,17	454	472
64,29	—	—	51,06	460	473
61,05	—	—	50,40	462	471
60,49	441	?	50,14	460	469
60,10	444	?	49,14	459	470
58,20	445	461	48,18	459	469
56,16	445	464	46,14	461	469
55,14	445	462	45,98	462	472
54,10	448	462			

c) Die Erstarrung der Schmelzen mit 36 bis 45% Kupfer (vgl. Abschnitt A, I, b, 6; S. 26).

Zur Klärung der Frage, ob die Peritektikale GH, die der Reaktion $\beta +$ Schmelze $\rightleftarrows \gamma$ entspricht, eine „wahre" Peritektikale mit drei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen verschiedener Konzentration ist, wie von Jitsuka (s. Abb. 15) angenommen wird, oder ob die Konzentration der Schmelze mit derjenigen einer festen Phase (γ) identisch ist [Shepherd (Abb. 4), Tafel (Abb. 6), Parravano (Abb. 10), Imai (Abb. 14)], wurde die Erstarrung von Schmelzen mit 36 bis 45% Kupfer durch Aufnahme von Zeit-Temperaturkurven untersucht.

Schmelzen von 250 g wurden hergestellt und unter einer Boraxdecke im Ofen erkalten gelassen. In der Tabelle 55 sind die Zusammensetzungen der Schmelzen und die gefundenen thermischen Daten zusammengestellt.

Tabelle 55.

Gew.-% Cu		Temperaturen in ° C			
Einwage	Analyse	des Beginns der Erstarrung	der peritektischen Reaktion $\beta +$ Schmelze $\rightleftarrows \gamma$	des Endes der Erstarrung	der Reaktion $\beta \rightarrow \beta + \gamma$
36,0	36,20	826	—	807	—
38,0	38,31	831	—	827	—
39,0	39,09	833	833	833	—
40,0	40,07	835	833	833	—
41,0	41,09	837	833	833	—
42,0	42,09	841	832	832	—
43,0	43,12	846	—	833	—
44,0	44,24	848	—	835	804
45,0	45,03	853	—	841	778

*) Die Reguli waren vor der thermischen Analyse durch folgende Wärmebehandlung ins Gleichgewicht gebracht: Glühen bei hohen Temperaturen mit nachfolgendem Abschrecken und darauf Wiederanlassen bei 400°.

Digitized by Google

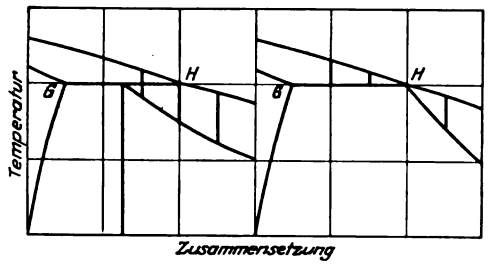


Abb. 130 a u. b. Darstellung einer peritektischen Reaktion.

Wäre die Horizontale GH eine „wahre" Peritektikale, so müßten alle Legierungen der fraglichen Zusammensetzung wie Abb. 130a andeutet in einem Intervall erstarren. Berühren sich dagegen liquidus- und solidus-Kurve in dem Punkte H (Abb. 130b), so nimmt das Erstarrungsintervall mit steigendem Cu-Gehalt zunächst ab und wächst über H hinaus wieder an. Aus unseren Erstarrungskurven (Abb. 131) geht deutlich hervor, daß hier die letzteren Verhältnisse gelten. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit 36,20 und 38,31% Cu zeigen ein ausgesprochenes Intervall, die Legierung mit 39,09 erstarrt bei vollkommen konstanter Temperatur, und die Abkühlungskurven der kupferreicheren Legierungen weisen einen Knick, entsprechend der primären Ausscheidung von β-Kristallen, und einen Haltepunkt, entsprechend der peritektischen Reaktion, auf. Die Haltezeit der peritektischen Reaktion, die bei der Legierung mit 39,09% Cu den größten Wert hat, wird bei der Legierung mit 43,12% Cu Null.

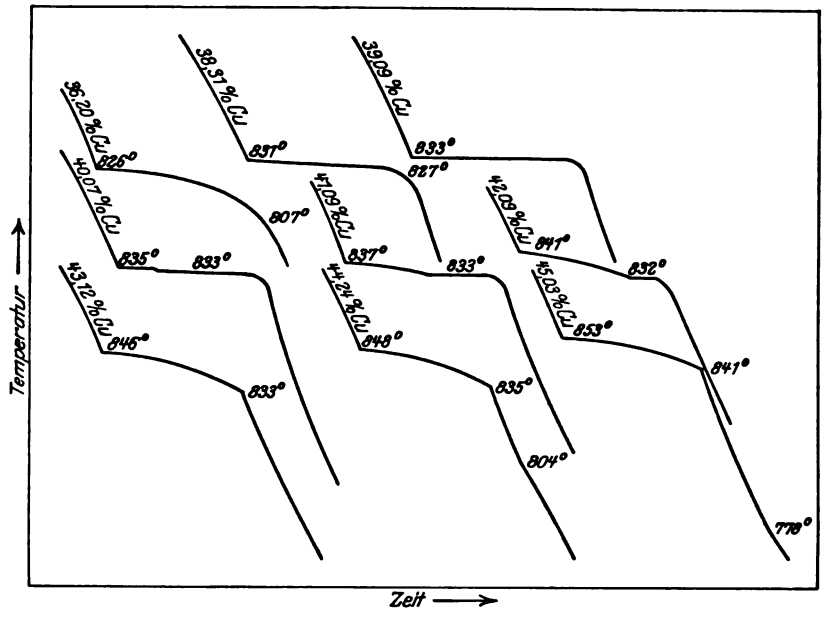


Abb. 131. Erstarrungskurven von Kupfer-Zinklegierungen mit 36–45% Cu.

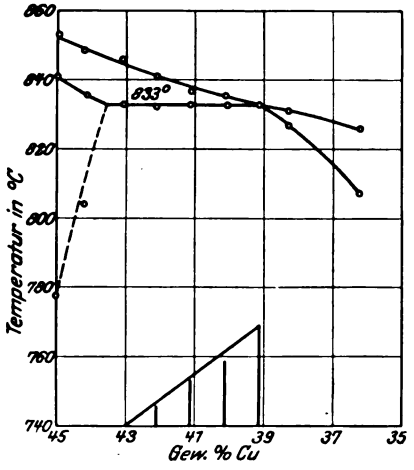


Abb. 132. Die Kurven des Beginns und des Endes der Erstarrung von Kupfer-Zinklegierungen im Bereich von 36–45% Cu.

Nach den vorliegenden Ergebnissen (Abb. 132) nehmen wir den Punkt H mit 39,3% Cu (der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 entsprechend) und den Punkt G mit 43,5% Cu an; die peritektische Temperatur ist 833°.

Zur Feststellung der Umwandlung im γ-Mischkristall (vgl. Abschnitt A, II, b; S. 63) wurden von Legierungen mit 40, 38, 36, 34 und 32% Cu sorgfältige Abkühlungskurven (Zeit-Temperaturkurven und Zeitdifferenz-Temperaturkurven) aufgenommen. Es ergaben sich jedoch keine Andeutungen dafür, woraus hervorgeht, daß die Umwandlung im γ-Mischkristall bedeutend „schwächer" ist als die β-Umwandlung, und daß sie thermisch nur durch die Differentialmethode festzustellen ist (Matsuda).

Digitized by Google

f) Die $\gamma(\beta+\gamma)$-Grenzkurve (vgl. Abschnitt A, I, b, 8; S. 28).

Zur Festlegung der $\gamma(\beta+\gamma)$-Grenzkurve wurden Legierungen von 250 g mit 38 bis 43% Cu erschmolzen und durch Gießen in eine kalte Eisenkokille Rundstäbe von 1,5 cm Durchmesser hergestellt. Das Feingefüge dieser Legierungen wurde nach verschiedenen Wärmebehandlungen geprüft. Die Herstellung einwandfreier Schliffflächen machte große Schwierigkeiten, da durch die Glühung bei hohen Temperaturen besonders bei längerer Glühdauer eine starke Vergröberung des Kornes eintrat und das Probestück in kleinere Teile zerbröckelte. Die β-Kristallart diffundierte dabei häufig völlig aus dem Kristallgefüge heraus und setzte sich in den Spalten zwischen den großen γ-Kristalliten ab. In solchem Falle wurde jedoch das Probestück zur Festlegung der Grenze nicht verwendet.

In der Tabelle 56 sind die Zusammensetzungen, die Wärmebehandlungen und die Ergebnisse der mikroskopischen Beobachtung zusammengestellt. Nach der Wärmebehandlung wurden die Probestücke, deren Gefüge zur Festlegung der Grenze notwendig war, abermals analysiert (Cu-Bestimmung).

Aus der Tabelle 56 und der Abb. 133 geht in guter Übereinstimmung mit Matsuda und Jitsuka (Abb. 22) hervor, daß die Legierung mit 41% Cu bei Temperaturen von 800° bis herunter zu Raumtemperatur aus homogenen γ-Kristalliten besteht. Damit dürfte die Annahme, daß die Sättigungsgrenze bei der Zusammensetzung der Verbindung Cu_2Zn_3 (= 39,3% Cu) verläuft, endgültig widerlegt sein. Eine Legierung mit 41,55% Cu ist bei 800° heterogen (Abb. 134); mit weiter steigendem Cu-Gehalt nimmt die Menge der β-Kristallart bei dieser Temperatur deutlich zu (Abb. 135 und 136). Mit diesem Ergebnis ist der von Jitsuka für Temperaturen oberhalb 700° angegebene Verlauf widerlegt, während damit in völliger Übereinstimmung die Ergebnisse der Untersuchung über die Peritektikale *GH* (vgl. D, III, e) sind. Aus den Abb. 135 und 137 geht hervor, daß die Menge der β-Kristallart einer Legierung mit ca. 42,20% Cu mit fallender Temperatur abnimmt; bei 600° besteht dieselbe Legierung nur aus γ-Kristalliten (Abb. 138). Wurde das bei 600° abgeschreckte Probestück dieser Legierung (Abb. 138) nachträglich bei 400° angelassen, so schied sich die β-Kristallart in sehr feiner Verteilung aus den γ-Kristalliten aus (Abb. 139). Denselben Entmischungsvorgang machte eine Legierung mit 41,35% Cu durch, die von 700° langsam auf Raumtemperatur abgekühlt worden war (Abb. 140). Die Menge der kleinen β-Kriställchen ist in

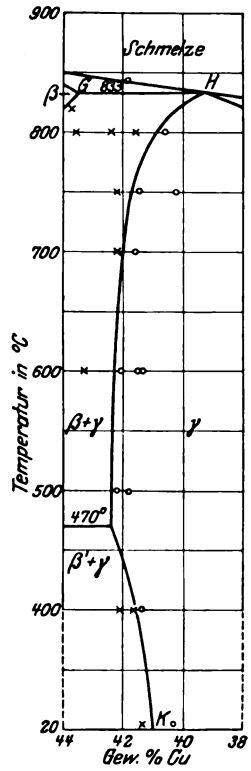


Abb. 133. Die $\gamma(\beta+\gamma)$-Grenzkurve nach eigenen Versuchen. ⊙ homogenes Gefüge. × heterogenes Gefüge.

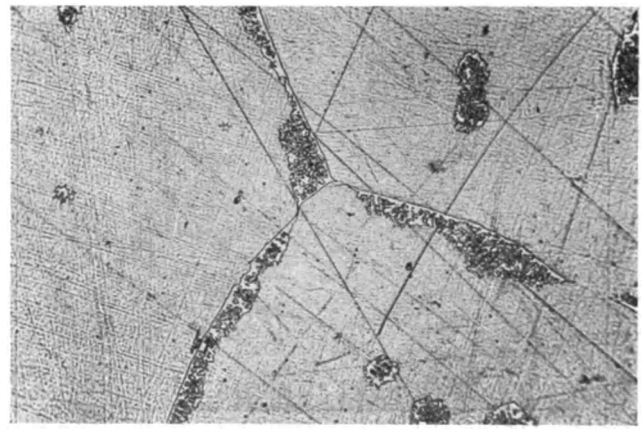


Abb. 134. 41,55% Cu. Bei 800° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Digitized by Google

Abb. 135. 42,39% Cu. Bei 800° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

Abb. 136. 43,58% Cu. Bei 800° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

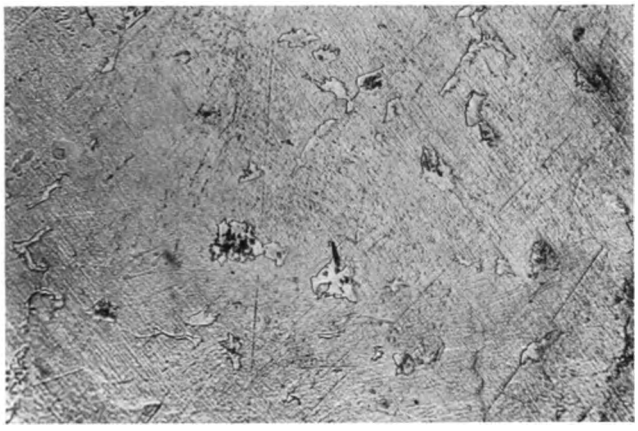


Abb. 137. 42,19% Cu. Bei 750° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

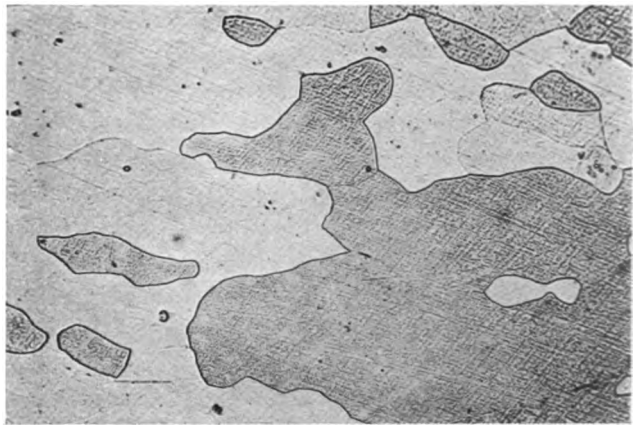


Abb. 138. 42,11% Cu. Bei 600° in Eiswasser abgeschreckt. $v = 100$.

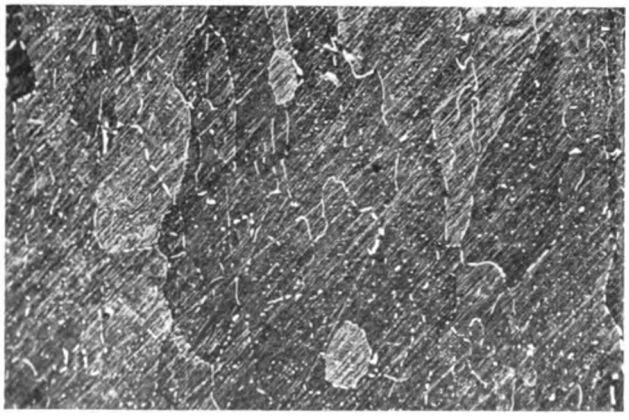


Abb. 139. 42,11% Cu. Bei 600° in Eiswasser abgeschreckt und darauf 24 Std. bei 370–400° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

Abb. 140. 41,35% Cu. Von 700° langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. $v = 300$.

Digitized by Google

Tabelle 56.

Zusammensetzung, Wärmebehandlung und Feingefüge der Legierungen mit 38—43% Cu.

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
38,26 (Unterer Teil des Stabes.)	—	38	Unbehandelt.	Nur γ.	—
	—	38 A	1 Std. bei 750° geglüht und in eine Kältemischung von — 14° abgeschreckt.	Nur γ.	—
	—	38 B	1 Std. bei 750° geglüht und langsam im Ofen erkaltet.	Nur γ.	—
39,12 (Unterer Teil des Stabes.)	—	39	Unbehandelt.	Nur γ.	—
	—	39 A	Wie 38 A.	Nur γ.	—
	—	39 B	Wie 38 A.	Nur γ.	—
40,58 (Unterer Teil des Stabes.)	—	40	Unbehandelt.	Nur γ.	—
	40,17	40 F	1 Std. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ.	—
	40,17	40 G	2 Std. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ.	—
	—	40 H	4 Std. bei 700° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ.	—
	—	40 E	24 Std. bei 600° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ.	—
	40,34	40 A	6 Std. bei 700° geglüht und innerhalb eines Tages auf Raumtemperatur abgekühlt.	Nur γ.	—
41,60 (Unterer Teil des Stabes.)	—	41	Unbehandelt.	γ-Kristallite mit äußerst geringen Einlagerungen von β.	—
	41,54	41 F	3 Std. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	γ-Kristallite mit entmischtem β an den Korngrenzen und in der Mitte der Körner.	—
	41,50	41 G	Wie 40 G.	Nur γ.	—
	41,40	41 H	Wie 40 H.	Nur γ.	—
	41,44	41 E	Wie 40 E.	Nur γ.	—
	—	41 H_1	Wie 40 H und darauf 6 Std. bei 500° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ.	—
	—	41 E_1	Wie 40 E und darauf 24 Std. bei 370 bis 400° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	Nur γ.	—
	41,35	41 A	Wie 40 A.	Große γ-Kristallite mit winzigen runden, durch Entmischung entstandenen β-Kriställchen.	Abb. 140.
41,57 (Unterer Teil des Stabes)	—	415	Unbehandelt.	$\gamma + \beta$.	—
	41,55	415 F	Wie 41 F.	Wie 41 F	Abb. 134.
	41,63	415 G	4 Std. bei 750° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	γ und äußerst wenig β.	—

Digitized by Google

Tabelle 56 (Fortsetzung).

Zusammensetzung der Legierung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Wärmebehandlung	Feingefüge	Photographie des Feingefüges
vor der Wärmebehandlung	nach der Wärmebehandlung				
	41,69	415 H	Wie 40 H.	Nur γ.	
	41,53	415 E	Wie 40 E.	Nur γ.	
	41,80	415 H_1	Wie 41 H_1.	Nur γ.	
	(41,53)	415 E_1	Wie 41 E_1.	γ und äußerst wenig β.	
41,89 (Unterer Teil des Stabes.)	—	42	Unbehandelt.	$\gamma + \beta$.	
	42,39	42 F	Wie 41 F.	$\gamma + \beta$.	Abb. 135.
	42,19	42 G	Wie 415 G.	$\gamma + \beta$, weniger β als 42 F.	Abb. 137.
	42,18	42 H	Wie 40 H.	$\gamma + \beta$, weniger β als 42 G.	
	42,11	42 E	Wie 40 E.	Nur γ.	Abb. 138.
	42,21	42 H_1	Wie 41 H_1.	Nur γ.	
	(42,11)	42 E_1	Wie 41 E_1.	γ mit kleineren Einsprengungen von β.	Abb. 139.
43,39 (Unterer Teil des Stabes.)	—	43	Unbehandelt.	$\gamma + \beta$	
	43,78	43 C	1 Std. bei 820° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	$\gamma + \beta$, wie 43 B.	
	43,58	43 B	2 Std. bei 800° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt.	γ-Kristalle in β-Grundmasse, hat sich während der Abschreckung entmischt.	Abb. 136.
	43,30	43 E	Wie 40 E.	$\gamma + \beta$, β nicht entmischt.	

diesem Falle sehr gering, so daß die Sättigungsgrenze bei gewöhnlicher Temperatur bei etwa 41,0% Cu liegen wird. Aus den Abb. 139 und 140 folgt also, daß bei Temperaturen unterhalb 500° eine Änderung der Löslichkeit von β in γ eintritt. Da die Löslichkeitsänderungen von α in β und von γ in β offenbar mit der β-Umwandlung in Zusammenhang stehen (Abb. 18 und 108), so erscheint es gerechtfertigt, auch diese Löslichkeitsänderung auf die β-Umwandlung zurückzuführen. Wir zeichneten daher den in Abb. 133 angegebenen Verlauf.

Auf eine Löslichkeitsänderung unterhalb 500° ist auch von Matsuda hingewiesen worden. Er bestimmte die Übergangstemperatur homogen $\rightleftarrows$ heterogen einer Legierung mit 41,37% Cu zu 420° bis 400°, was in guter Übereinstimmung mit dem vorliegenden Ergebnis ist.

Über die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche zur Bestimmung der $\gamma(\beta + \gamma)$-Grenzkurve kann man folgendes zusammenfassend sagen. Sie erbrachten den Beweis, daß erstens die Sättigungsgrenze bei 400° des an Kupfer gesättigten γ-Mischkristalls weder bei 39,3 ($= Cu_2Zn_3$), noch bei 40,0% Cu anzunehmen ist, sondern in guter Übereinstimmung mit Matsuda und Jitsuka bei 41,5% Cu liegt, zweitens in Übereinstimmung mit Matsuda und im Gegensatz zu Jitsuka (Abb. 22) oberhalb 500° mit steigender Temperatur eine Abnahme der Löslichkeit von β in γ stattfindet, drittens unterhalb 500° ebenfalls eine Löslichkeitsabnahme von β in γ auftritt, die höchstwahrscheinlich auf die β-Umwandlung bei 470° zurückzuführen ist.

g) Die Erstarrung und Umwandlung der Kupfer-Zinklegierungen mit 33 bis 0% Kupfer.

Wie aus den Abschnitten 10 bis 18 der Zusammenfassung der früheren Versuchsergebnisse hervorgeht (s. S. 29ff.), sind in dem Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Legierungen mit 33 bis 0% Cu noch eine ganze Anzahl von Einzelheiten quantitativer Natur zu klären.

Digitized by Google

Da die meisten dieser Einzelfragen nicht durch die Untersuchung einzelner Legierungen zu beantworten sind, so wurde der ganze Teil des Zustandsschaubildes von 33 bis 0% Cu thermisch und mikroskopisch untersucht.

1. Thermische Untersuchung.

Die Abkühlungskurven (Zeit-Temperaturkurven) wurden während der Erstarrung der Schmelzen im Ofen aufgenommen*). In der Tabelle 57 sind die thermischen Daten für die Erstarrung der Legierungen zusammengestellt. Die Reaktionen im festen Zustande wurden besonders untersucht (s. u.).

In der zweiten Spalte der Tabelle 57 sind in den meisten Fällen zwei Analysenwerte angegeben. Der erstgenannte Wert gilt für die Zusammensetzung des oberen, der zweite für die Zusammensetzung des unteren Drittels des 250 g schweren Regulus. Man erkennt, daß das untere Drittel durchweg kupferreicher ist, daß aber die Differenz in den meisten Fällen unter 0,5% Cu bleibt. Nur bei einigen ($\varepsilon + \eta$)-Legierungen kommen infolge der Ausseigerung der ε-Kristalle etwas größere Unterschiede vor; bei den Legierungen, die nur einen Analysenwert haben, wurden die Späne aus dem ganzen Querschnitt entnommen. Diese Werte entsprechen der Einwage gut.

Tabelle 57. Thermische Daten für die Erstarrung der Legierungen mit 32—0% Cu.

Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Temperaturen in ° C				
Einwage	Analyse a) oben b) unten	des Beginns der Erstarrung	des Endes der Erstarrung	der peritektischen Reaktion γ + Schmelze $\rightleftarrows \delta$	der peritektischen Reaktion δ + Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$	der peritektischen Reaktion ε + Schmelze $\rightleftarrows \eta$
32,0	32,20	805	ca. 730	—	—	—
31,0	31,12	794	ca. 705	—	—	—
30,5	30,53	796	700	—	—	—
30,0	30,04	789	695	695	—	—
29,0	a) 28,66 b) 29,08	786	695	695	—	—
28,0	a) 27,45 b) 27,96	781	695	695	—	—
27,0	a) 26,64 b) 27,06	772	695	695	—	—
26,0	a) 25,83 b) 26,04	765	ca. 667*	695	—	—
25,0	a) 24,76 b) 25,13	756	ca. 640*	697	—	—
24,0	a) 23,75 b) 23,98	746	ca. 610*	693	—	—
23,0	a) 22,76 b) 22,95	736	592	695	592	—
22,0	a) 21,68 b) 22,09	726	594	695	594	—
21,5	—	720	593	694	593	—
21,0	a) 20,48 b) 21,29	714	ca. 587*	695	592	—

*) Einzelheiten siehe unter D, II, a und b, S. 84f.

Digitized by Google

Tabelle 57 (Fortsetzung).

Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Temperaturen in °C				
Einwage	Analyse a) oben b) unten	des Beginns der Erstarrung	des Endes der Erstarrung	der peritektischen Reaktion γ + Schmelze $\rightleftarrows$ δ	der peritektischen Reaktion δ + Schmelze $\rightleftarrows$ ε	der peritektischen Reaktion ε + Schmelze $\rightleftarrows$ η
20,0	a) 19,66 b) 20,29	701	ca. 575*	695	594	—
19,0	—	692	ca. 565*	—	594	—
18,0	a) 17,84 b) 18,12	681	(560)	—	594	—
16,0	a) 15,79 b) 16,07	654	(505)	—	591	—
15,0	a) 14,82 b) 15,11	642	?	—	594	—
14,0	a) 13,71 b) 14,06	630	(450)	—	592	—
13,0	a) 12,47 b) 13,18	615	423	—	594	423
12,0	a) 11,80 b) 12,13	599	424	—	594	424
11,0	a) 10,62 b) 11,37	585	425	—	—	425
9,0	8,98	562	424	—	—	424
7,0	7,09	531	423	—	—	423
5,0	5,01	502	423	—	—	423
3,0	3,06	458	423	—	—	423
2,5	2,39	442,5	424	—	—	424
2,0	2,10	426	422,5	—	—	—
1,5	1,63	422,5	ca. 420	—	—	—
1,0	a) 0,93 b) 1,05	422	ca. 419	—	—	—

Das Ende der Erstarrung ließ sich nach den Abkühlungskurven nur bei den Legierungen einwandfrei bestimmen, bei denen die Erstarrung mit einer peritektischen Reaktion beendet ist. In den anderen Fällen wiesen die Abkühlungskurven keinen deutlichen ausgezeichneten Punkt auf, der dem Ende der Erstarrung entsprochen hätte. Die in Klammern eingeschlossenen Werte sind der Arbeit von Jitsuka entnommen (vgl. Tabelle 25), während die mit einem Stern versehenen Temperaturen aus der Beobachtung des Feingefüges abgeschreckter Proben hervorgehen (s. w. u.). Die Temperaturen der drei peritektischen Reaktionen sind nach Tabelle 57 mit 695°, 594° und 423° anzunehmen.

Tabelle 58.

Konzentration des Punktes	Gew.-% Cu	Konzentration des Punktes	Gew.-% Cu
L	30,0	Q	11,5
M	27,0	U	12,5
N	19.5	V	2,0
O	23,5	W	1,5
P	?		

Die in Tabelle 57 zusammengestellten Daten sind in den Abb. 141, 142 und 143 zeichnerisch ausgewertet. Danach ergeben sich die folgenden weiteren Einzelheiten (Tabelle 58).

Digitized by Google

Die Konzentration des peritektischen Punktes *M* konnte einwandfrei aus den Haltezeiten der peritektischen Reaktion bei 695° ermittelt werden (Abb. 141). Sie steht in guter Übereinstimmung mit den von Tafel und Parravano ermittelten Konzentrationen (Tabelle 18). Die Bestimmung des peritektischen Punktes *P* der Reaktion $\delta +$ Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$ gelang dagegen nicht mit Hilfe der Haltezeiten, da diese Reaktion immer erst nach einer Unterkühlung eintrat. Es wurden daher die Schmelzen wiederholt, wobei unter sonst gleichen Abkühlungsbedingungen so lange gerührt wurde, bis die Schmelze nahezu erstarrt war. Die Unterkühlung wurde zwar dadurch fast ganz aufgehoben, doch konnten wir auch auf diesem Wege nicht zu einem sicheren Ergebnis gelangen. Der Punkt *P* wurde deshalb durch Gefügebeobachtung von abgeschreckten Probestücken bestimmt (s. w. u.). Der peritektische Punkt *V* der Reaktion $\varepsilon +$ Schmelze $\rightleftarrows \eta$ wurde mit 2,0% Cu angenommen (vgl. Tabelle 26). Wie Abb. 142 zeigt, ließ sich bis 2,5% Cu eine Zunahme der Haltezeiten verfolgen. Eine Abnahme der Haltezeiten bei kupferärmeren Schmelzen konnte jedoch nicht genau festgestellt werden, da diese Schmelzen in schmalen, haltepunktartigen Intervallen erstarren. Abb. 143 stellt den fraglichen Teil der Abb. 142 in vergrößertem Maßstabe dar.

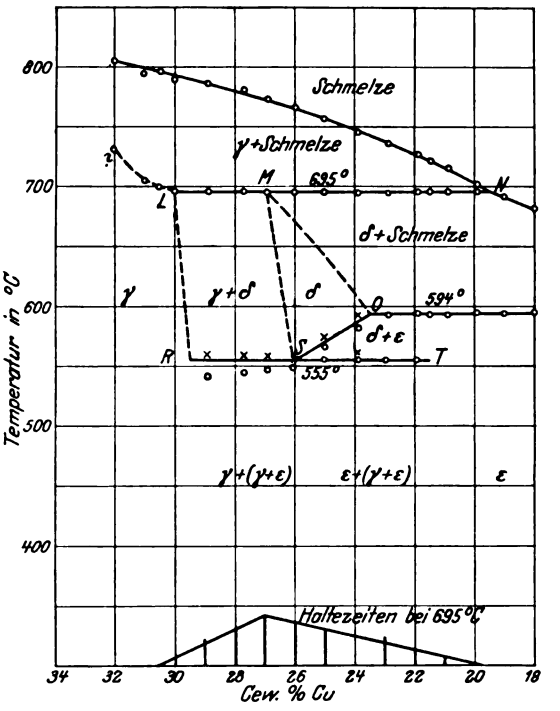


Abb. 141. Thermische Daten für die Legierungen mit 32–18% Cu.

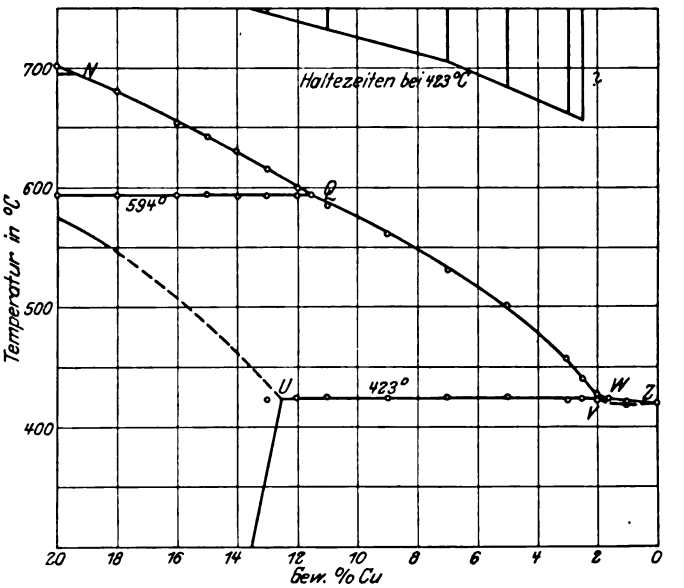


Abb. 142. Thermische Daten für die Legierungen mit 20–0% Cu.

Der eutektoide Zerfall der δ-Kristallart war Gegenstand einer besonderen Untersuchung. Tabelle 59 gibt die gefundenen thermischen Daten wieder. Aus den bei der Abkühlung der Legierungen aus dem Schmelzfluß erhaltenen Werten (3. Spalte) folgt, daß die dysteltische Temperatur bei den Schmelzen von 30 bis 26% Cu etwa 10° tiefer liegt als bei den Legierungen mit 25 bis 22% Cu. Diese Erscheinung, daß die eutektoide Zerfallstemperatur zu beiden Seiten des dysteltischen Punktes eine verschiedene ist, ist seit langem bei den Cu-Sn-Legierungen bekannt und scheint darauf zurückzuführen sein, daß eine der beiden Kristallarten des Eutektoids von vorherrschendem Einfluß auf die

Digitized by Google

Zerfallsreaktion ist (Impfwirkung). Im vorliegenden Falle tritt die Unterkühlung nur auf, wenn die ε-Kristallart oberhalb des Dystektikums nicht vorhanden ist. Um diese Verhältnisse näher kennenzulernen, wurden Erhitzungskurven aufgenommen. Die Zahlen der Spalte 4 lassen erkennen, daß die umgekehrte Reaktion, die Bildung der δ-Kristallart aus den Kristallarten γ und ε, zu beiden Seiten des dystektischen Punktes bei praktisch derselben Temperatur vor sich geht. Vor dem abermaligen Abkühlen*) wurden die Reguli etwa 4 Stunden bei 590° bis 620° geglüht, doch hatte diese Wärmebehandlung — wie zu erwarten war — keinen Einfluß auf die Zerfallstemperatur des δ-Mischkristalls (Spalte 5). Die mehrfach wiederholten Abkühlungskurven wiesen oft erhebliche Unterkühlungen auf; die in Spalte 5 angegebenen Werte sind die Temperaturen, auf die das Thermoelement nach der Unterkühlung wieder anstieg. Die dystektische Reaktion wurde auch mit Hilfe von Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen untersucht. Aus der in Abb. 144 dargestellten Widerstands-Temperaturkurve einer Legierung mit 26% Cu geht hervor, daß sich während des diskontinuierlichen Anwachsens des Widerstandes die Bildung von δ aus γ und ε zeitlich verfolgen läßt, während sich der Zerfall des δ-Mischkristalls augenblicklich (zwischen 560 und 550°) vollzieht. Aus den zahlreichen Beobachtungen des δ-Zerfalles nehmen wir als dystektische Temperatur 555° an (vgl. Tabelle 21).

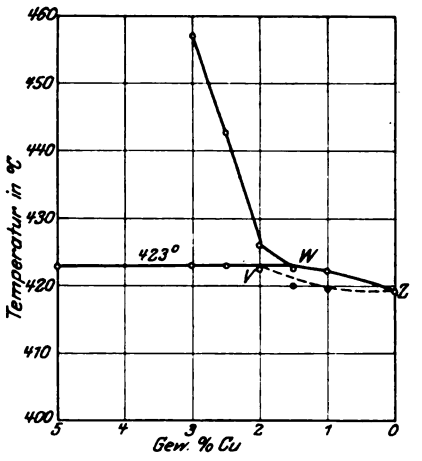


Abb. 143. Thermische Daten für die Legierungen mit 5—0% Cu.

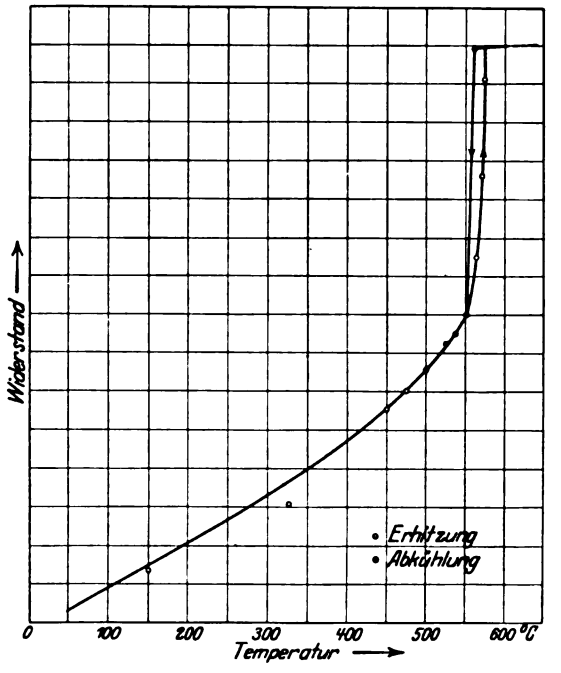


Abb. 144. Widerstands-Temperaturkurve einer Legierung mit 26% Cu.

Das Glühen oberhalb der Zerfallstemperatur hatte auch den Zweck, die beiden Endpunkte R und T der Dystektikalen zu bestimmen. Während beispielsweise die Abkühlungskurve der Legierung mit 30% Cu nach vierstündigem Glühen bei 590° noch einen schwachen thermischen Effekt bei 542° aufwies, war nach achtzehnstündigem Glühen eine solche Verzögerung nicht mehr wahrzunehmen. Durch das Glühen war demnach die δ-Kristallart völlig in Lösung gegangen, so daß ein thermischer Effekt nicht mehr auftreten konnte. Der Punkt R ist danach bei 29,5% Cu anzunehmen. Der dystektische Punkt S ließ sich einwandfrei aus den Haltezeiten bestimmen. Er liegt in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen (Tabelle 22) bei 26% Cu. Der Endpunkt T der Dystektikalen liegt nach Tabelle 59 bei etwa 21,5% Cu. Diese Konzentration deckt sich mit dem Ergebnis von Jitsuka (Tabelle 22). Im übrigen konnten,

*) Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug im Mittel 10 Sekunden pro 1°.

Digitized by Google

Tabelle 59.

Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Temperaturen der dystektischen Reaktion $\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$			Temperaturen der Reaktion $\delta \rightleftarrows \delta + \varepsilon$	
Einwage	Analyse a) oben b) unten	bei dem Abkühlen aus dem Schmelzfluß ° C	nach vorherigem Glühen Erhitzung ° C	nach vorherigem Glühen Abkühlung ° C	Erhitzung ° C	Abkühlung ° C
31,0	31,12	—	—	—	—	—
30,5	30,53	—	—	—	—	—
30,0	30,04	549	—	—	—	—
29,0	a) 28,26	542	559	537	—	—
	b) 29,06					
28,0	a) 27,45	547	559	545	—	—
	b) 27,96					
27,0	a) 26,64	548	558	546	—	—
	b) 27,06					
26,0	a) 25,83	547	556	548	—	—
	b) 26,04					
25,0	a) 24,76	555	559	555	575	565
	b) 25,13					
24,0	a) 23,75	556	561	555	592	571
	b) 23,98					
23,0	a) 22,76	556	?	556	—	—
	b) 22,95					
22,0	a) 21,68	555	?	554	—	—
	b) 22,09					
21,0	a) 20,48	—	—	—	—	—
	b) 21,29					
20,0	a) 19,66	—	—	—	—	—
	b) 20,29					

wie weiter unten gezeigt werden wird, die genannten Konzentrationen der Punkte R, S und T auch mikroskopisch bestätigt werden.

In Zusammenhang mit den Versuchen über die dystektische Reaktion wurden auch die Löslichkeits- (bzw. Entmischungs-) Kurven MS und OS des δ-Mischkristalls thermisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß der Entmischungsvorgang $\delta \rightleftarrows \delta + \gamma$ (Kurve MS) mit den vorhandenen Legierungen thermisch nicht festzustellen war, da diese Kurve sehr steil zwischen 26 und 27% Cu verläuft. Nach dem Schaubild von Jitsuka (Abb. 15), der diesen Entmischungsvorgang thermisch festgestellt haben will (Tabelle 21), wären Verzögerungen auf den Abkühlungskurven zu erwarten gewesen*). Die Existenz der Entmischungskurve OS ($\delta \rightleftarrows (\delta + \varepsilon)$) tut sich durch deutliche Knicke auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven kund. In den Spalten 6 und 7 der Tabelle 59 sind die beim Erhitzen und Abkühlen gefundenen Temperaturen wiedergegeben.

Wie in Tabelle 24 angegeben ist, glaubte Jitsuka in den Legierungen mit 30 bis 20% Cu bei Temperaturen unterhalb des Eutektoids eine neue Umwandlung von unbekannter Natur festgestellt zu haben. Eingehende thermische und elektrische Untersuchungen (vgl. Abb. 144) haben mit Sicherheit ergeben, daß diese Umwandlung nicht existiert**).

*) Näheres über die Kurve MS bei der mikroskopischen Untersuchung.

**) Dasselbe folgt auch aus zwei von Imai angegebenen Widerstands-Temperaturkurven von Legierungen mit 25 und 23% Cu.

Digitized by Google

2. Mikroskopische Untersuchung.

Zur Untersuchung des Feingefüges der Legierungen bei verschiedenen Temperaturen wurden gegossene Rundstäbe von 15 mm Durchmesser und 150 mm Länge verwendet, da sich das Gleichgewicht bei kleinem Korn ungleich schneller einstellt als bei den grobkörnigen Reguli, die langsam erstarrt waren. Die Zusammensetzung der Legierungen ist in Tabelle 60 angegeben.

Tabelle 60.

Bezeichnung	Zusammensetzung in Gew.-% Cu		Bezeichnung	Zusammensetzung in Gew.-% Cu	
	Einwage	Analyse		Einwage	Analyse
33	33,0	33,17	25	25,0	25,00
32	32,0	32,23	24	24,0	24,00
315	31,5	31,66	23	23,0	22,94
31	31,0	31,23	22	22,0	22,12
30	30,0	30,11	21	21,0	20,88
29	29,0	29,37	20	20,0	19,99
28	28,0	28,18	14	14,0	14,15
27	27,0	26,99	13	13,0	13,02
26	26,0	26,10	12	12,0	12,01

Von den wärmebehandelten Legierungen, deren Zustandspunkte für den Verlauf einer Grenzkurve maßgebend waren, wurde nochmals der Kupfergehalt bestimmt. An Hand der Abb. 145 und der Photographien des Feingefüges (Abbildung 146 bis 168) ist über die Phasenänderungen der Legierungen mit 33 bis 20% Cu folgendes zu sagen.

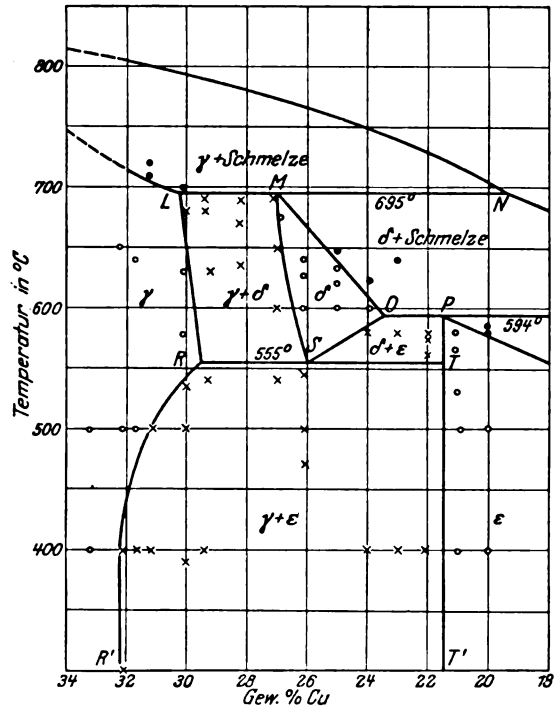


Abb. 145. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen mit 34 bis 18% Cu nach eigenen Untersuchungen. Zeichenerklärung: o homogenes Gefüge, × heterogenes Gefüge, • teilweise flüssig.

Abb. 146 gibt das Feingefüge einer Legierung mit 30,1% Cu im gegossenen Zustande wieder. Man sieht große γ-Kristalle, die von kristallographisch orientierten ε-Nadeln durchsetzt sind. Diese ε-Nadeln sind zweifellos durch Entmischung im festen Zustande entstanden. Daraus folgt, daß die Löslichkeit von ε in γ mit fallender Temperatur abnimmt (Kurve RR' in Abb. 145). Durch schroffes Abschrecken von hinreichend hohen Temperaturen kann diese Entmischung verhindert werden (Abb. 147), während sie durch Abschrecken von Temperaturen kurz oberhalb der Grenzkurve nicht auszuschalten ist (Abbildung 148). Bei schwacher Vergrößerung erscheint das in Abb. 148 dargestellte Gefüge homogen, da die Entmischungsnadeln sehr klein sind. Zur Festlegung der Kurve RR' wurden Legierungen mit 33 bis 30% Cu bei hinreichend hohen Temperaturen im γ-Gebiet geglüht (homogenisiert) und schroff abgeschreckt. Wurden die Proben darauf bei 500°, 400° bzw. 300° angelassen, so trat schon nach sehr kurzer Zeit die Entmischung (Gleich-

Digitized by Google

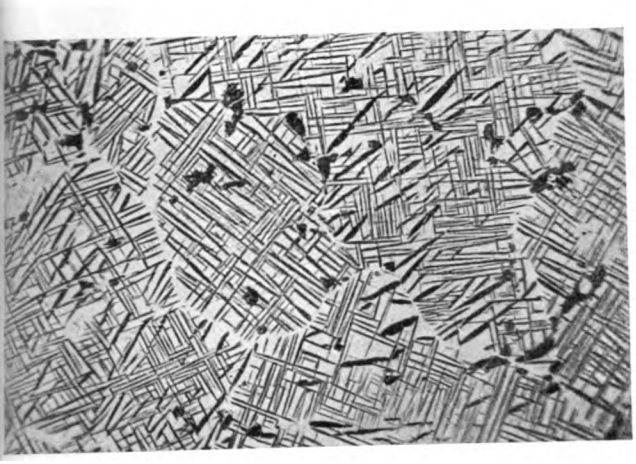


Abb. 146. 30,11% Cu. Gegossen. $v = 200$.

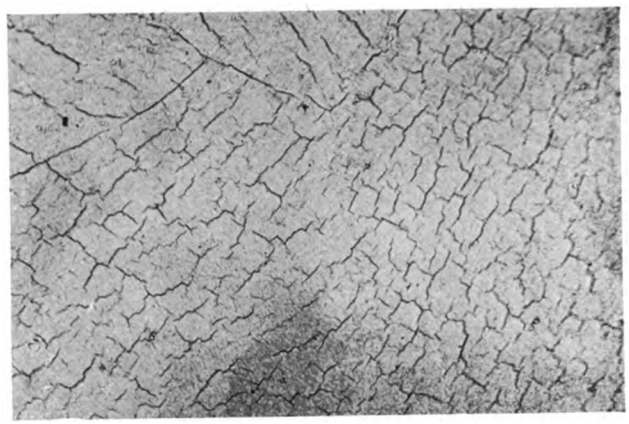
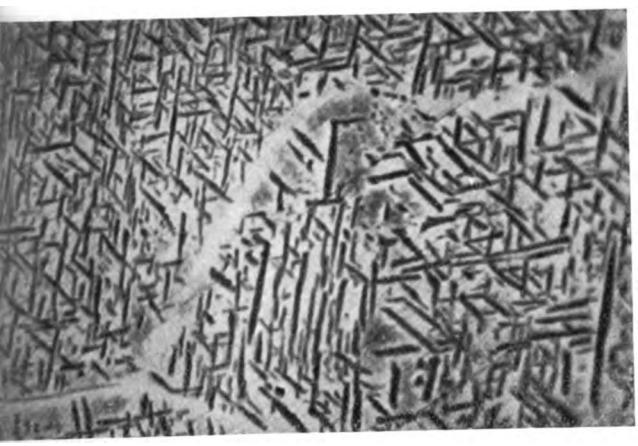


Abb. 147. 30,02% Cu. 2 Std. bei 630° geglüht und in Kältemischung von − 15° abgeschreckt. $v = 200$.



bb. 148. 30,05% Cu. 17 Std. bei 570° geglüht und in Kältemischung von − 13° abgeschreckt. $v = 1000$.

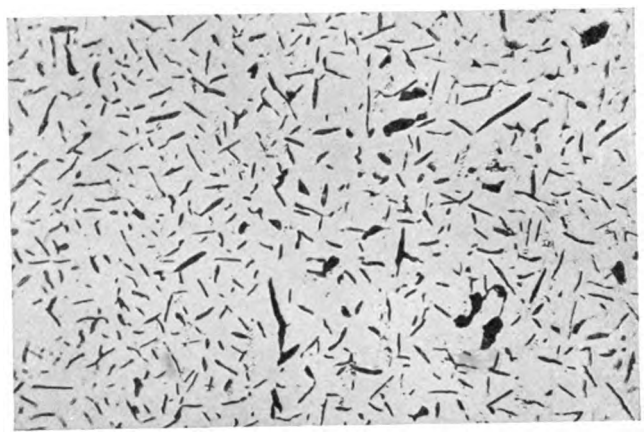
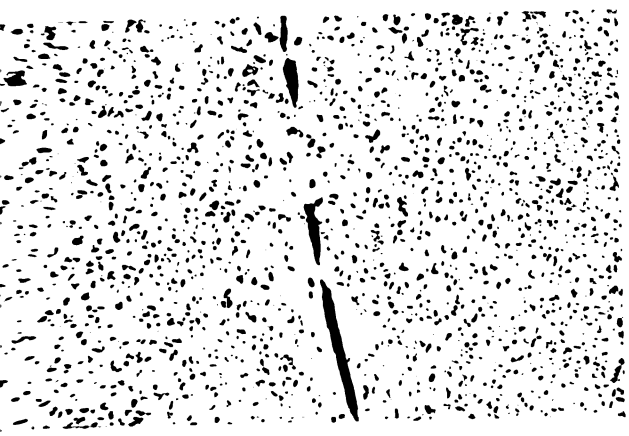


Abb. 149. 30,05% Cu. Behandlung wie bei Abb. 148 und darauf 20 Std. bei 390° geglüht und abgeschreckt. $v = 200$.



bb. 150. 31,23% Cu. Behandlung wie bei Abb. 147 und darauf 20 Std. bei 390° geglüht und abgeschreckt. $v = 200$.

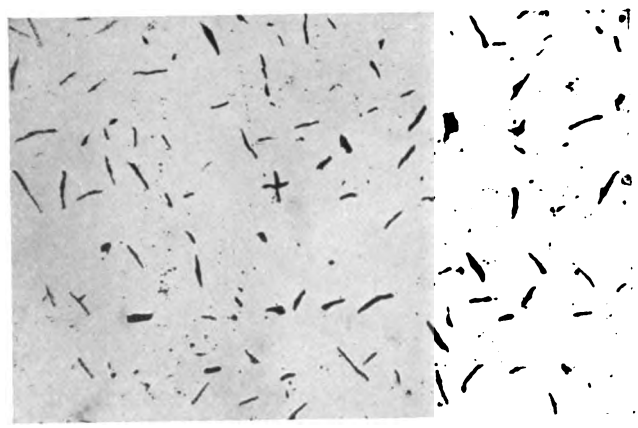


Abb. 151. 31,66% Cu. 2 Std. bei 640° geglüht und abgeschreckt und darauf 4 Std. bei 400° geglüht und abgeschreckt. $v = 200$.

Digitized by Google

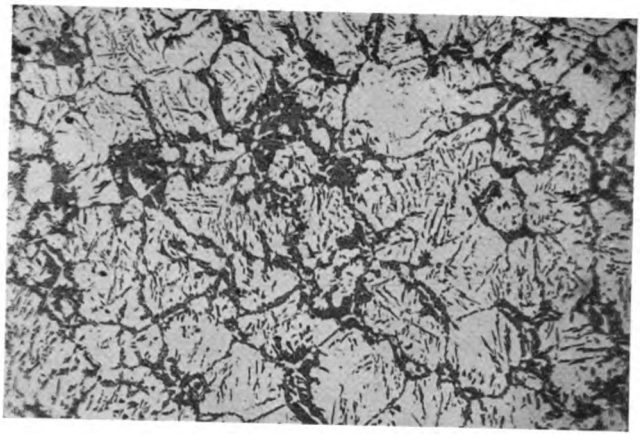


Abb. 152. 29,37% Cu. Gegossen. $v = 100$.

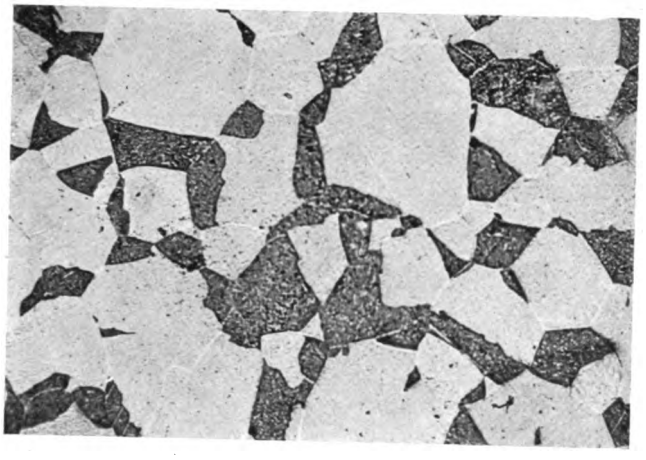


Abb. 153. 29,20% Cu. 2 Std. bei 630° geglüht und in Kältemischung von − 7° abgeschreckt. $v = 100$.

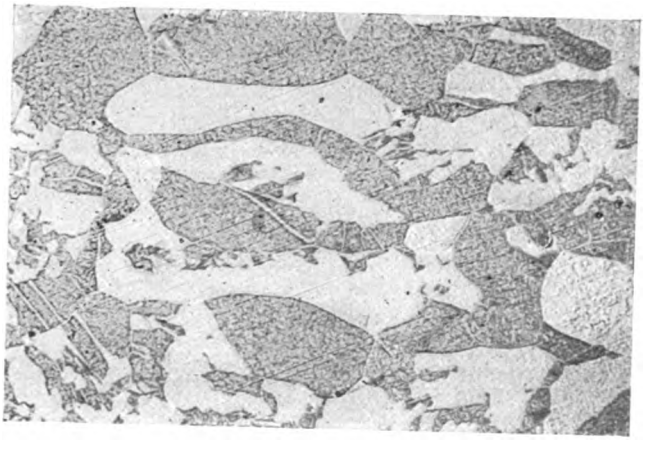


Abb. 154. 28,18% Cu. 2 Std. bei 635° geglüht und in Kältemischung von − 8° abgeschreckt. $v = 100$.

gewichtszustand) ein. Die Abb. 149 bis 151 geben einige charakteristische Gefügebilder von derartig wärmebehandelten Legierungen wieder, aus denen die Mengenabnahme der ε-Kristallart mit steigendem Kupfergehalt hervorgeht. Die Sättigungsgrenze des an Zink gesättigten γ-Mischkristalls nimmt von etwa 29,5% bei 555° auf etwa 32,0 bis 32,5% Cu bei 400° ab. Unterhalb 400° ändert sich die Löslichkeit wahrscheinlich nicht mehr, da in den Legierungen nahe der Grenze durch Anlassen bei 300° und nachfolgendes langsames Erkalten eine sichtbare Zunahme der ausgeschiedenen ε-Kristalle nicht wahrzunehmen ist. Aus unseren Versuchen folgt, daß die von Westgren-Phragmén auf Grund von Röntgenuntersuchungen angenommene Verbindung Cu_4Zn_9 mit 30,18% Cu (vgl. B, III, e; S. 79) nicht existieren kann, da eine Legierung dieser Zusammensetzung (Abbildung 149) aus zwei Kristallarten besteht. Die von verschiedenen Forschern angenommene Verbindung $CuZn_2$ mit 32,72% Cu (vgl. B, III, d; S. 79) fällt in das homogene γ-Gebiet.

Die nach der Kurve RR' im γ-Mischkristall auftretende ε-Entmischung macht sich auch in den kupferärmeren Legierungen bemerkbar. Das in Abb. 152 wiedergegebene Feingefüge zeigt entmischte γ-Kristalle und $(\gamma + \varepsilon)$-Eutektoid.

Die Ausdehnung des $(\gamma + \delta)$-Gebietes $LMSR$ wird in den älteren Zustandsschaubildern sehr verschieden angegeben. Mikroskopische Untersuchungen sind nur von Shepherd und Jitsuka angestellt worden. Beide Forscher bemerken jedoch, daß eine genaue Bestimmung dieses Gebietes unmöglich ist, da sich die γ- und δ-Kristalle durch Ätzen

Digitized by Google

nicht voneinander unterscheiden lassen. Diese Schwierigkeit trat bei unseren Versuchen jedoch nicht auf; es gelang vielmehr, das $(\gamma + \delta)$-Zustandsfeld eindeutig zu umgrenzen und damit die Ergebnisse der thermischen Bestimmungen (Abb. 141) zu bestätigen. Die Abb. 153 bis 155 geben die beiden Kristallarten in wechselnden Mengenverhältnissen wieder.

Da der eutektoide Zerfall des δ-Mischkristalls außerordentlich schnell vor sich geht, so muß, wenn man die δ-Kristallart erhalten will, in Kältemischung abgeschreckt werden. Alle oberhalb der Dystektikalen RST abgeschreckten Probestücke zersprangen beim Abschrecken unter lautem Knall in viele kleine Teile, da der eutektoide Zerfall, der trotz schroffen Abschreckens an einigen Stellen doch eintritt, mit Volumenvergrößerung verbunden ist. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Dichtebestimmungen von M. Oknow[68]) (1915), der bei einer Legierung mit 28% Cu eine Volumenzunahme von etwa 0,4% feststellte. Bei weniger schroffem Abschrecken trat in beiden Kristallarten Entmischung ein: Die γ-Kristalle entmischen sich unter Ausscheidung von ε-Kristallen längs der Kurve RR' und die δ-Kristalle unter Ausscheidung von γ-Kristallen längs MS (Abb. 156). Die $\delta \rightarrow (\delta + \gamma)$-Entmischung längs MS ist besonders gut in Abb. 157 zu sehen. Nach Shepherd (Abb. 4) und Jitsuka (Abb. 15) liegen die Punkte L und M der peritektischen Horizontalen LMN sehr nahe beieinander. Demgegenüber steht das Feingefüge der Abbildung 154 und 155, die zwei Kristallarten enthalten, und zwar enthält das Feingefüge der bei 600° abgeschreckten Legierung mit 27,07% Cu

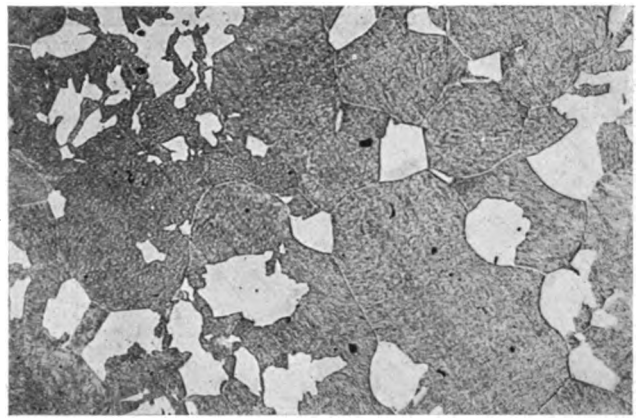


Abb. 155. 27,07% Cu. 2 Std. bei 600° geglüht und in Kältemischung von − 14° abgeschreckt. v = 100.

Abb. 156. 29,27% Cu. 1/2 Std. bei 680° geglüht und in Kältemischung von − 15° abgeschreckt. v = 300.

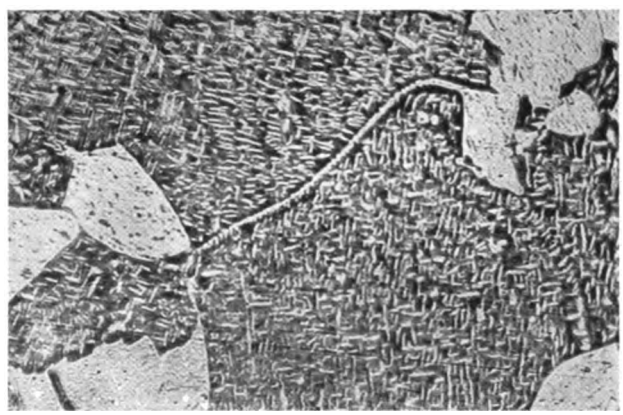


Abb. 157. 28,18% Cu. 2 Std. bei 690° geglüht und in Eiswasser abgeschreckt. v = 300.

Digitized by Google

(Abb. 155) noch wesentliche Mengen der γ-Kristallart. Die bei 690° abgeschreckten Proben der Legierungen mit 29,28 und 27% Cu wiesen keine Anzeichen von beginnender Schmelzung auf, was gegen den von Jitsuka angegebenen Verlauf der solidus-Kurve *MO* ist (Abb. 15). Der Punkt *M* liegt also mit großer Sicherheit bei etwa 27,0% Cu.

Abb. 158. 29,37% Cu. Behandlung wie bei Abb. 156 und darauf 53 Std. bei 530 bis 540° geglüht und abgeschreckt. $v = 100$.

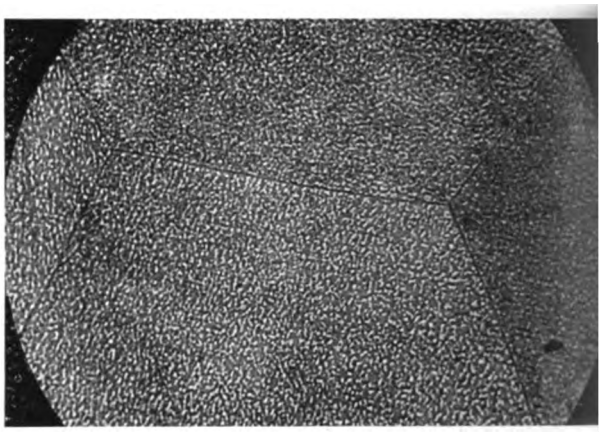


Abb. 159. 26,23% Cu. 2 Std. bei 640° geglüht und in Eiswasser a geschreckt (tief geätzt). $v = 100$.

Wurden die im ($\gamma + \delta$)-Felde abgeschreckten Legierungen nachträglich bei Temperaturen unterhalb der dystektischen Reaktion geglüht, so wurde das Gefüge in kurzer Zeit vollkommen verändert. Aus dem in Abb. 156 wiedergegebenen Gefüge entstand durch Glühen bei 400° die in Abb. 158 dargestellte Struktur ($\gamma + \varepsilon$).

Das reine δ-Gefüge der Legierungen des δ-Gebietes *MOS* kann ebenfalls nur durch schnelles Abschrecken erhalten werden. (Abb. 159, tief geätzt). Beim Abschrecken von unzureichend

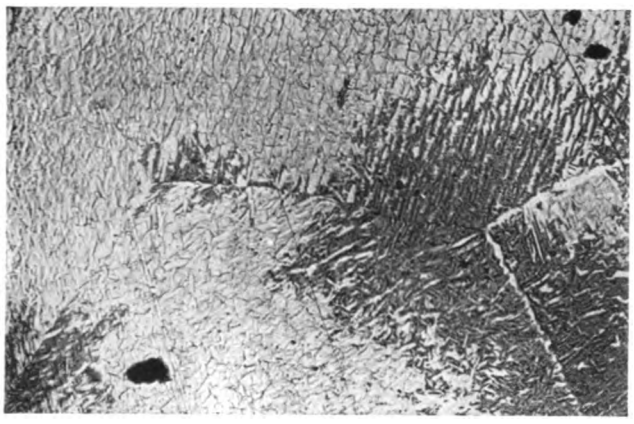


Abb. 160. 24,80% Cu. 2 Std. bei 620° geglüht und in Kältemischung von − 8° abgeschreckt. $v = 200$.

Abb. 161. 26,23% Cu. Behandlung wie bei Abb. 159 und darauf 19 St bei 470° geglüht. $v = 100$.

hohen Temperaturen aus dem δ-Felde ist der eutektoide Zerfall nicht ganz zu verhindern. Wie Abb. 160 zeigt, beginnt der Zerfall an den Korngrenzen der δ-Polygone. Diese Abbildung gibt die δ-Kristallart in ihrer für sie typischen schuppigen, perlmutterartig glänzenden Ausbildung wieder.

Beim Anlassen des in Abb. 159 dargestellten Gefüges tritt der Zerfall der δ-Kristallite ein, und bei hinreichend langem Glühen ballen sich die γ- und ε-Teilchen zu groben Kristallen zu-

Digitized by Google

sammen (Abb. 161). Im gegossenen Zustande ist das ($\gamma + \varepsilon$)-Eutektoid lamellar ausgebildet (Abb. 162*)).

Die Abb. 163 und 164 geben das Feingefüge von zwei im ($\delta + \varepsilon$)-Gebiet abgeschreckten Legierungen wieder. Da die Abschrecktemperatur nur 25 bis 30° oberhalb der Dystektikalen

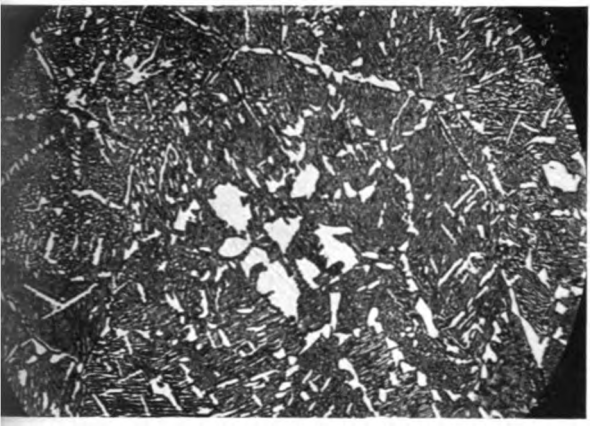


Abb. 162. 26,10% Cu. Gegossen. v = 300.

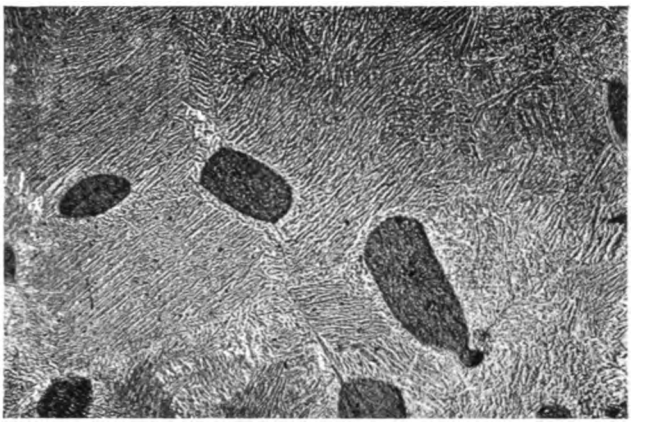
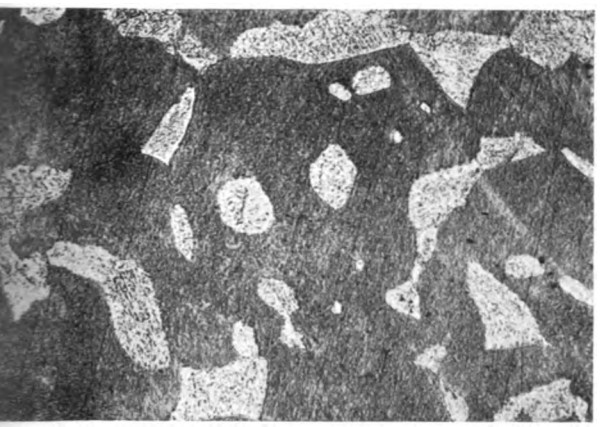


Abb. 163. 24,04% Cu. 2½ Std. bei 580° geglüht und in Kältemischung von − 13° abgeschreckt. v = 100.

RST liegt, so war in keinem Fall trotz Anwendung von Kältemischungen der δ-Zerfall zu verhindern. In Abb. 163 sieht man wenige ε-Kristalle in einer lamellar zerfallenen Grundmasse von „ehemaliger" δ-Kristallart (diese Legierung liegt nahe der Kurve OS). Abb. 164 zeigt überwiegende Mengen der ε-Kristallart mit feinkörnig zerfallenen „ehemaligen" δ-Kristallen (diese Legierung liegt nahe der Kurve PT).

Interessant ist Abb. 165. Diese Legierung wurde bei einer Temperatur oberhalb der Peri-



164. 21,95% Cu. 2 Std. bei 475–480° geglüht und bei 475° in Eiswasser abgeschreckt. v = 100.

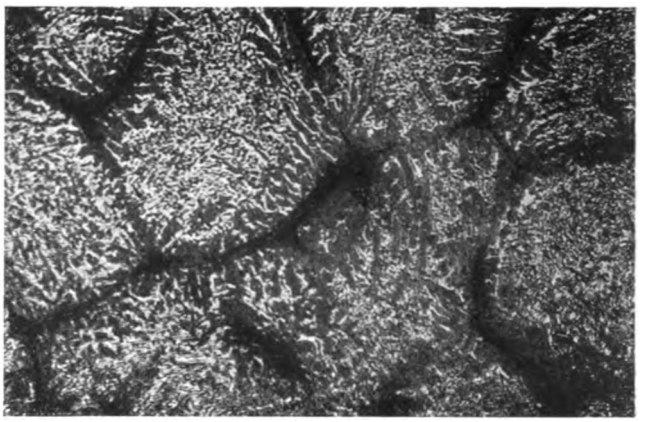


Abb. 165. 22,94% Cu. 5 Min. bei 640° geglüht und in Wasser abgeschreckt. v = 300.

tektikalen OPQ im Gebiet des Halbflüssigen (δ + Schmelze) abgeschreckt. Man erkennt große „ehemalige" δ-Kristallite, die von schnell erstarrten Flüssigkeitsresten (beim Schleifen herausgerissen) umgeben sind. Die an den Rändern der großen Kristallite vorhandenen dunklen

*) Dieses Gefüge enthält noch etwas primär ausgeschiedenes γ, da das Gußgefüge nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht.

Digitized by Google

ε-Kristalle rühren von der peritektischen Reaktion δ + Schmelze → ε her, die trotz des schnellen Durchschreitens der Reaktionstemperatur beim Abschrecken noch eintreten konnte. Die Mitte der Kristallite ist darauf eutektoidisch zerfallen. Diese Abbildung gibt einen Begriff von der Schnelligkeit, mit der Reaktionen in metallischen Systemen eintreten können.

Wurde das in Abb. 164 dargestellte Gefüge bei Temperaturen unterhalb des eutektoiden Zerfalles geglüht, so trat das in Abb. 166 dargestellte Gefüge auf [ε + Eutektoid (γ + ε)].

Die Bestimmung der Grenzkurve TT' bis herunter zu 300° geschah ganz analog derjenigen der Kurve RR' (s. o.). Dabei ergab sich, daß innerhalb der untersuchten Legierungen eine Löslichkeitsänderung von γ in ε nicht nachzuweisen war, da bei 300°, 400° und 500° eine Ausscheidung nicht eintrat. Auch bei den Legierungen, die langsam im Ofen erkaltet waren, treten keine wahrnehmbaren Gefügeveränderungen auf. Die Sättigungsgrenze verläuft von 594° bis Raumtemperatur bei etwa 21,5% Cu (vgl. Tabelle 22).

Wie auf S. 125 ausgeführt wurde, gelang die Bestimmung der Lage des peritektischen Punktes P der Peritektikalen OPQ auf thermischem Wege nicht. Es war daher notwendig, den Punkt P durch mikroskopische Beobachtungen festzulegen. Nachdem die Konzentration des Punktes T bekannt war, blieben zwei Möglichkeiten für die Konzentration des Punktes P. Entweder war P nach Jitsuka bei 21,5% Cu oder nach Tafel, Parravano und Shepherd bei 17 bis 19% Cu anzunehmen. Durch die Abb. 167 und 168 wird der Beweis erbracht, daß P bei 21,5% Cu liegt (s. die Zustandspunkte dieser Legierungen in Abb. 145).

Zur Bestimmung der $\varepsilon(\varepsilon + \eta)$-Grenzkurve (vgl. Abschnitt A, I, b, 17; S. 34) wurden drei Stäbe mit 14,15, 13,02 und 12,01% Cu gegossen*). Nach dem Glühen und Abschrecken bei 400° bestanden die ersten beiden Legierungen nur aus ε-Kristallen, die letztere aus einem Gemenge von ε- und η-Kristallen. Ein Anlassen bei 300° der bei 400° abgeschreckten Legierungen mit 13 und 14% Cu hatte in der ersteren Legierung eine Ausscheidung von η-Kristallen aus der homogenen ε-Grundmasse zur Folge. Unterhalb 300° tritt, wie aus langsam auf Raumtemperatur erkalteten Probestücken hervorging, keine weitere Löslichkeitsänderung ein. Die Sättigungskonzentration bei gewöhnlicher Temperatur ist daher bei etwa 13,5% Cu anzunehmen.

Das Feingefüge der 14proz. Legierung im gegossenen Zustande zeigt zonige ε-Dendriten (Abb. 169). Die Abb. 170 und 171 geben das Gefüge von 2 Legierungen des (ε + η)-Gebietes nach verschiedener Ätzung wieder**).

Die $\eta(\varepsilon + \eta)$-Grenzkurve VV' wurde eingehend von Haughton-Bingham (Abb. 13) untersucht, so daß sich eine Wiederholung der Bestimmung erübrigte.

Im Zusammenhang mit der Besprechung der zinkreichen Legierungen ist auf eine eigenartige Erscheinung hinzuweisen, die in diesen Legierungen auftritt. Nach dem langsamen Erkalten der Legierungen mit 11 bis 18% Cu Einwage (Abkühlungskurve) zeigte es sich regelmäßig, daß der Tiegel gesprungen und daß auch die äußere Kruste des Regulus geborsten war und tiefe Risse aufwies. Diese Erscheinung rührt, wie aus Untersuchungen von T. Turner und M. T. Murray[118]) (1909) und K. Jokibe[151]) (1924) hervorgeht, von einer starken Ausdehnung während der Erstarrung her. Für die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung fand Jokibe ein steiles Maximum bei etwa 14% Cu. Hand in Hand mit dieser Ausdehnung beim Erstarren geht die Erscheinung, daß, entgegen den nach dem Erstarrungsschaubild zu erwartenden Verhältnissen, die Randzone von Gußstücken einen höheren Kupfergehalt besitzt als die Kernzone (umgekehrte Blockseigerung). Die Erscheinung der „Umgekehrten Block-

*) Die Späne zu den Analysen waren dem ganzen Querschnitt entnommen.

**) Ätzmittel: Abb. 170 heiße konz. Kalilauge; Abb. 171: Jod-Jodkalium, das die η-Kristallart sehr stark angreift und wegfrißt.

Digitized by Google

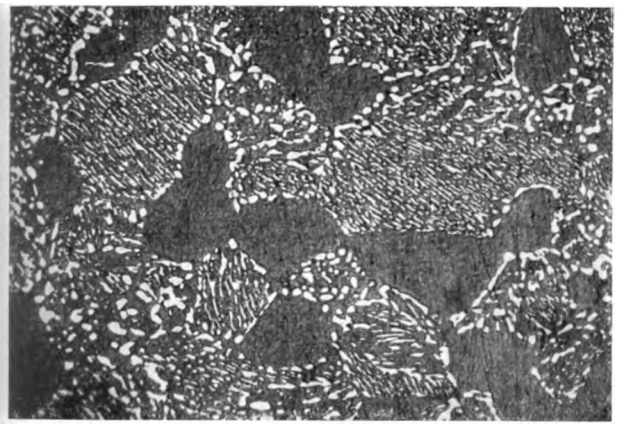


Abb. 166. 24,04% Cu. Behandlung wie bei Abb. 163 und darauf 20 Std. bei 400° geglüht. $v = 100$.

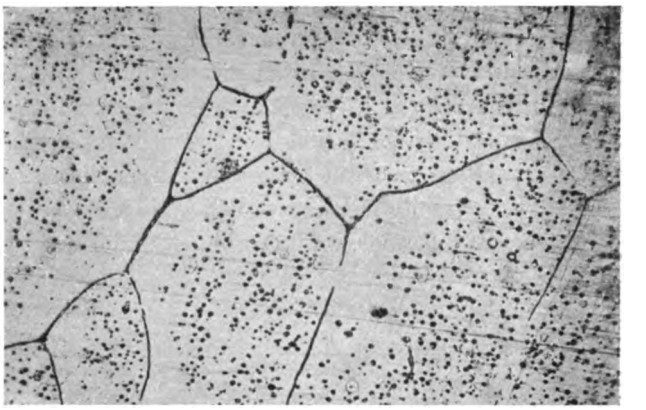


Abb. 167. 20,19% Cu. Bei 584° abgeschreckt. (ε + schnell erstarrte Schmelze). $v = 100$.

Abb. 168. 20,88% Cu. 2 Std. bei 580° geglüht und in Kältemischung von − 14° abgeschreckt (nur ε). $v = 100$.

Abb. 169. 14,15% Cu. Gegossen. $v = 200$.

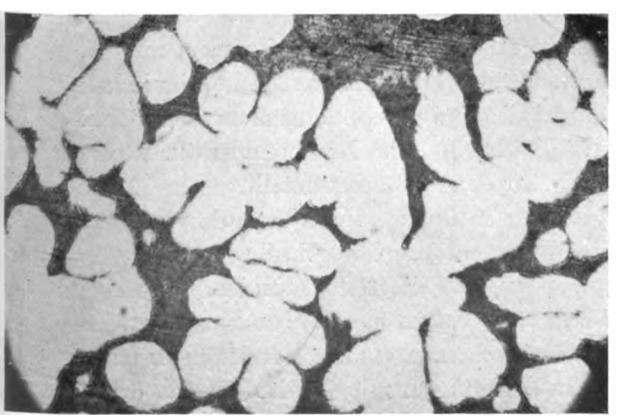


Abb. 170. 8,98% Cu. Aus dem Schmelzfluß erstarrt und langsam im Ofen erkaltet. $v = 100$.

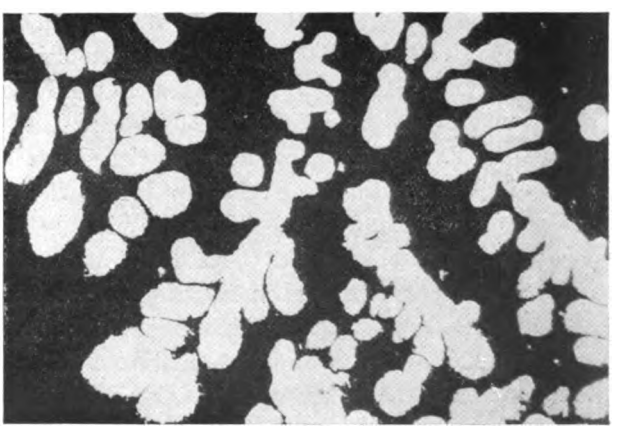


Abb. 171. 5,20% Cu. Behandlung wie bei Abb. 170. $v = 100$.

Digitized by Google

seigerung" ist zuerst (1921) von O. Bauer und H. Arndt[152]) für zahlreiche binäre Legierungen festgestellt worden; neuerdings haben G. Masing und C. Haase[153]) (1925) sie auch für die kupferarmen Zink-Kupferlegierungen bestätigt gefunden. Hiernach erreicht sie bei diesen Legierungen ihren Höchstwert bei etwa 14% Cu und ist um so größer, je größer der Querschnitt des Gußstückes und im allgemeinen je größer die Abschreckwirkung der Kokille ist. In den langsam aus dem Schmelzfluß erstarrten Legierungen ist sie, wie eine mikroskopische Prüfung unsererseits ergab, ziemlich gering.

Über die Voraussetzungen und Ursachen dieser Erscheinungen gehen die Ansichten noch weit auseinander; es kann daher nur auf die genannten Arbeiten verwiesen werden*).

IV. Zusammenfassung.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, die in dem auf Grund der kritischen Sichtung des vorhandenen Schrifttums über den Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen kombinierten Zustandsschaubild (Abb. 23) gestrichelt gezeichneten Kurven, deren Verlauf aus den früher veröffentlichten Arbeiten nicht eindeutig oder unzureichend hervorgeht, erneut zu bestimmen. Das in Abb. 172 dargestellte Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild gibt die Ergebnisse dieser Untersuchung wieder.

In Abb. 172 sind folgende Kurven aus früheren Arbeiten übernommen worden (vgl. Abschnitt A, I, b):

1. Die Kurven AD und AB des Beginns und des Endes der Erstarrung der α-Mischkristalle (S. 17).
2. Die Peritektikale BCD (α + Schmelze $\rightleftarrows \beta$) (S. 16).
3. Die $\alpha(\alpha + \beta)$-Grenzkurve BE (S. 19).
4. Die Kurven DH und CG des Beginns und des Endes der Erstarrung der β-Mischkristalle (S. 25).
5. Die Kurve $mnpr$ der β-Umwandlung (S. 59).
6. Die Kurven HN und $\bar{H}L$ des Beginns und des Endes der Erstarrung der γ-Mischkristalle (S. 29).
7. Die Kurve PU des Endes der Erstarrung der ε-Mischkristalle (S. 34).
8. Die Sättigungsgrenze VV' der η-Mischkristalle (S. 34).

Alle anderen Gleichgewichtskurven wurden experimentell ermittelt. Im folgenden sind die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

1. Durch Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen an drei α-Legierungen mit 85, 72 und 63% Cu wurde festgestellt, daß die Widerstandsänderung vollkommen kontinuierlich und reversibel verläuft. Im Gebiet der α-Mischkristalle ist also eine Umwandlung nicht vorhanden.

2. Die Sättigungskonzentration des α-Mischkristalles bei 400° bis Raumtemperatur wurde in Übereinstimmung mit Genders und Bailey u. a. zu 61,0% Cu festgestellt.

3. Die $\beta(\alpha + \beta)$-Gleichgewichtsgrenzkurve wurde in ihrem ganzen Verlaufe von 905° (peritektischer Punkt C bei 63,0% Cu) bis Raumtemperatur durch Gefügebeobachtungen von abgeschreckten Proben festgelegt. Dabei wurde gefunden, daß die Gefügeausbildung der bei hohen Temperaturen abgeschreckten Legierungen in hohem Maße von der Abschreckgeschwindigkeit abhängt, da die β-Kristallite sich während der Abschreckung mehr oder weniger stark unter Ausscheidung von α-Kristallen entmischen. In Legierungen mit 60 bis 63% Cu, deren Temperatur des Beginns der Entmischung bei Temperaturen liegt, bei denen die Entmischungs-

*) Daselbst auch weitere Literaturangaben.

Digitized by Google

geschwindigkeit größer als die Abschreckgeschwindigkeit ist, kann die Entmischung nicht verhindert werden. Die Bestimmung der Gleichgewichtskurve bei hohen Temperaturen gelingt nur unter Berücksichtigung der verschiedenen Ausbildung der bei der Entmischung gebildeten α-Kristalle (Nadeln) und der ungelöst gebliebenen α-Kristalle (kompakte Kristallite). Die von

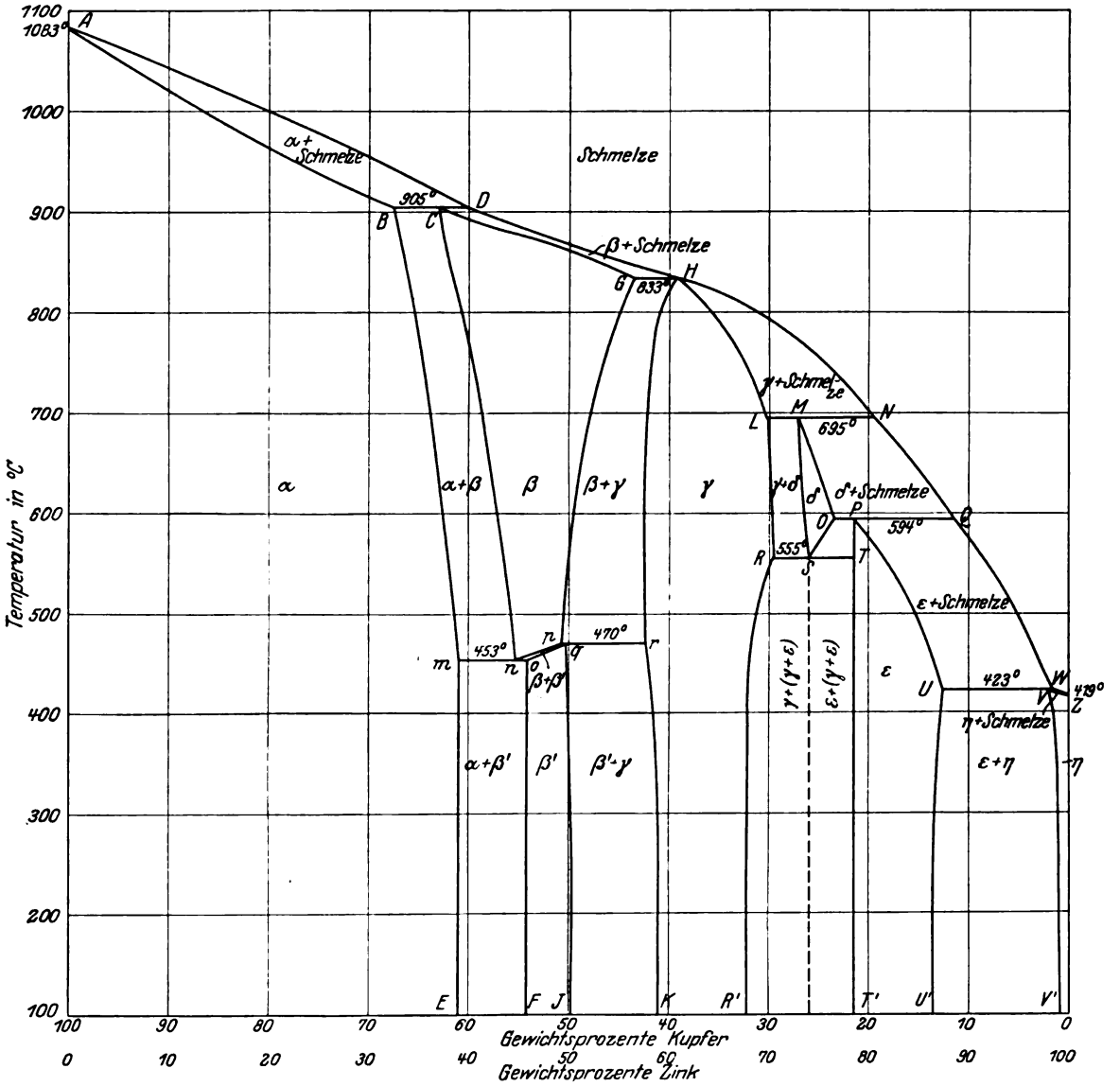


Abb. 172. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen nach O. Bauer und M. Hansen.

uns gezeichnete Kurve weicht stark von den Kurven von Shepherd, Imai und Jitsuka ab, da diese Forscher den Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit nicht berücksichtigt haben. Zwischen 905° und 450° stimmt sie mit der Kurve von Mathewson und Davidson praktisch überein. Bei 453°, der Temperatur der β-Umwandlung, tritt eine diskontinuierliche Löslichkeitsabnahme von α in β von etwa 55,3 auf 54,3% Cu auf. Zwischen 453° und Raumtemperatur bleibt die Löslichkeit praktisch konstant.

Digitized by Google

4. Die $\beta(\beta+\gamma)$-Gleichgewichtsgrenzkurve wurde ebenfalls in ihrem ganzen Verlaufe von 833° bis Raumtemperatur durch Gefügebeobachtungen von abgeschreckten Proben bestimmt. Auch hier macht sich bei hohen Temperaturen die große Neigung zur Entmischung der β-Kristallart beim Abschrecken stark bemerkbar. Die Gleichgewichtskurve konnte jedoch unter Berücksichtigung der verschiedenen Ausbildung der bei der Entmischung gebildeten γ-Kristalle (Sternchen) und der ungelöst gebliebenen γ-Kristalle (kompakte Kristallite) eindeutig festgelegt werden. In ihrem Verlauf oberhalb 600° weicht sie stark von dem von Shepherd und Jitsuka angegebenen Kurven ab, während sie von 600° bis 470° recht gut mit den Kurven von Gayler und Jitsuka übereinstimmt. Der obere Endpunkt liegt bei 833° und 43,5% Cu. Bei 470°, der Temperatur der β-Umwandlung in diesem Konzentrationsgebiet, tritt eine diskontinuierliche Löslichkeitszunahme von γ in β von etwa 50,7 auf etwa 50,3% Cu ein. Unterhalb 470° nimmt die Löslichkeit von γ in β weiter zu, so daß die Sättigungsgrenze bei 300° bis Raumtemperatur bei 49,8% Cu liegt. Daraus geht hervor, daß eine Legierung von der Zusammensetzung CuZn nicht homogen ist.

5. Durch Erhitzungs- und Abkühlungskurven von 15 Legierungen verschiedener Zusammensetzung wurde festgestellt, daß die β-Umwandlung nicht, wie Jitsuka annimmt, eine doppelte Umwandlung nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta' \rightleftarrows \beta''$ ist, sondern eine einfache nach der Beziehung $\beta \rightleftarrows \beta'$*).

6. Durch Aufnahme von Erstarrungskurven von Legierungen mit 36 bis 45% Cu wurde festgestellt, daß eine Legierung mit 39% Cu bei konstanter Temperatur (833°) erstarrt. Der peritektische Punkt der Peritektikalen GH (β + Schmelze $\rightleftarrows \gamma$) fällt also mit dem Zustandspunkt H der Schmelze praktisch zusammen. Das Maximum der Haltezeiten liegt dementsprechend bei etwa 39% Cu; bei einer Schmelze mit 43,5% Cu wird die Haltezeit Null.

Tabelle 61.

Reaktionstemperatur	Punkt	Gew.-% Cu
Peritektikale	L	30,0
LMN	M	27,0
(γ + Schmelze $\rightleftarrows \delta$)	N	19,5
695°		
Peritektikale	O	23,5
OPQ	P	21,5
(δ + Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$)	Q	11,5
594°		
Peritektikale	U	12,5
UVW	V	2.0
(ε + Schmelze $\rightleftarrows \eta$)	W	1.5
423°		
Dystektikale	R	29,5
RST	S	26,0
($\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$)	T	21,5
555°		

7. Die $\gamma(\beta+\gamma)$-Grenzkurve wurde durch Gefügebeobachtung von abgeschreckten Probestücken ermittelt. Zwischen 833° und 500° tritt eine Löslichkeitszunahme von β in γ von etwa 39% Cu auf etwa 42,5% Cu ein. Unterhalb 500° (offenbar im Zusammenhang mit der Umwandlung im β-Mischkristall bei 470°) tritt eine Löslichkeitsabnahme von β in γ ein, so daß die Sättigungskonzentration bei 400° etwa 41,5% Cu und bei Raumtemperatur 41,0% Cu ist. Die gefundene Kurve steht in guter Übereinstimmung mit der von Matsuda ermittelten.

8. Zur Bestimmung der in den Legierungen der δ-, ε- und η-Kristallarten noch ungeklärten Einzelheiten quantitativer Natur wurde der ganze Teil des Erstarrungs- und Umwandlungsschaubildes von 33 bis 0% Cu thermisch und mikroskopisch untersucht. Die Temperaturen der Reaktionen von Kristallen mit Schmelzen und der Umwandlungen im festen Zustande sowie die Konzentrationen der ausgezeichneten Punkte sind in Tabelle 61 noch einmal zusammengestellt.

*) Die Bezeichnung β' für die unterhalb der Umwandlung beständige Kristallart haben wir beibehalten, da eine Unterscheidung von der β-Kristallart, die nach dem Zustandsschaubild geboten ist, nicht zweckmäßig erscheint.

Digitized by Google

Die Sättigungskonzentrationen der γ- und ε-Mischkristalle bei Raumtemperatur wurden wie folgt gefunden: $\gamma(\gamma + \varepsilon)$-Grenze: 32,2% Cu, $\varepsilon(\gamma + \varepsilon)$-Grenze: 21,5% Cu und $\varepsilon(\varepsilon + \eta)$-Grenze: 13,5% Cu. Die $\eta(\varepsilon + \eta)$-Grenze für Raumtemperatur liegt nach Haughton-Bingham bei etwa 0,8% Cu.

Schlußergebnis.

Nachfolgend geben wir an Hand der Buchstabenbezeichnung der Abb. 172 noch eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Oberhalb $ADHNQWZ$: alles flüssig.

Unterhalb $ABCGHLMOPUVZ$: alles fest.

A: Erstarrungspunkt des Kupfers bei 1083°.

$A - D$: Kurve des Beginns der Erstarrung der α-Mischkristalle.

$A - B$: Kurve des Endes der Erstarrung der α-Mischkristalle.

$B - C - D$: Peritektikale (α + Schmelze $\rightleftarrows \beta$) bei 905°. B = 67,5% Cu; C = 63,0% Cu; D = 60,5% Cu.

Innerhalb $ABCDA$: α-Mischkristalle + Schmelze.

Links von $ABmE$: α-Mischkristalle. m = 61,0% Cu; E = 61,0% Cu.

$D - H$: Kurve des Beginns der Erstarrung der β-Mischkristalle.

$C - G$: Kurve des Endes der Erstarrung der β-Mischkristalle.

$G - H$: Peritektikale (β + Schmelze $\rightleftarrows \gamma$) bei 833°. G = 43,5% Cu; H = 39,0% Cu.

Innerhalb $CDHGC$: β-Mischkristalle + Schmelze.

$m - n - o$: Dystektikale ($\beta \rightleftarrows \alpha + \beta'$) bei 453°. m = 61,0% Cu; n = etwa 55,3% Cu; o = 54,3% Cu.

$p - q - r$: Metatektikale ($\beta + \gamma \rightleftarrows \beta'$) bei 470°. p = etwa 50,7% Cu; q = etwa 50,3% Cu; r = etwa 42,5% Cu.

$n - p$: Kurve des Beginns der Umwandlung der β-Mischkristalle in β'-Mischkristalle.

$o - q$: Kurve des Endes der Umwandlung der β-Mischkristalle in β'-Mischkristalle.

Innerhalb $BCnmB$: α-Mischkristalle + β-Mischkristalle.

Innerhalb: $CGpnC$: β-Mischkristalle.

Innerhalb $GHrqpG$: β-Mischkristalle + γ-Mischkristalle.

Innerhalb $npqon$: β-Mischkristalle + β'-Mischkristalle.

Innerhalb $mnoFEm$: α-Mischkristalle + β'-Mischkristalle. F = 54,3% Cu.

Innerhalb $opJFo$: β'-Mischkristalle. J = etwa 49,8% Cu.

Innerhalb $qrKJq$: β'-Mischkristalle + γ-Mischkristalle. K = 41,0% Cu.

$H - N$: Kurve des Beginns der Erstarrung der γ-Mischkristalle.

$H - L$: Kurve des Endes der Erstarrung der γ-Mischkristalle.

$L - M - N$: Peritektikale (γ + Schmelze $\rightleftarrows \delta$) bei 695°. L = etwa 30,2% Cu; M = 27,0% Cu; N = 19,5% Cu.

$N - Q$: Kurve des Beginns der Erstarrung der δ-Mischkristalle.

$M - O$: Kurve des Endes der Erstarrung der δ-Mischkristalle.

$O - P - Q$: Peritektikale (δ + Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$) bei 594°. O = 23,5% Cu; P = 21,5% Cu; Q = 11,5% Cu.

$R - S - T$: Dystektikale ($\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$) bei 555°. R = 29,5% Cu; S = 26,0% Cu; T = 21,5% Cu.

Innerhalb $HNMLH$: γ-Mischkristalle + Schmelze.

Innerhalb $HLRR'KrH$: γ-Mischkristalle. R' = etwa 32,2% Cu.

Digitized by Google

Innerhalb $LMSRL$: γ-Mischkristalle + δ-Mischkristalle.
Innerhalb $MOSM$: δ-Mischkristalle.
Innerhalb $MNQPOM$: δ-Mischkristalle + Schmelze.
Innerhalb $QPTSO$: δ-Mischkristalle + ε-Mischkristalle.
Innerhalb $RSTT'R'R$: γ-Mischkristalle + ε-Mischkristalle. $T' = 21{,}5\%$ Cu.
$Q - W$: Kurve des Beginns der Erstarrung der ε-Mischkristalle.
$P - U$: Kurve des Endes der Erstarrung der ε-Mischkristalle.
$U - V - W$: Peritektikale (ε + Schmelze $\rightleftarrows \eta$) bei 423°. U = etwa 12,5% Cu; $V = 2{,}0\%$ Cu; $W = 1{,}5\%$ Cu.
Innerhalb $PQWVUP$: ε-Mischkristalle + Schmelze.
Innerhalb $PUU'T'TP$: ε-Mischkristalle. U' = etwa 13,5% Cu.
Innerhalb $UVV'U'U$: ε-Mischkristalle + η-Mischkristalle. V' = etwa 0,8% Cu.
$W - Z$: Kurve des Beginns der Erstarrung der η-Mischkristalle.
$V - Z$: Kurve des Endes der Erstarrung der η-Mischkristalle.
Innerhalb $VWZV$: η-Mischkristalle + Schmelze.
Rechts von $V'VZ$: η-Mischkristalle.
Z: Erstarrungspunkt des Zinks bei 419,4°.

Digitized by Google

Literatur.

[1]) Bornemann, K.: Die binären Metall-Legierungen. Halle (Saale): W. Knapp 1909.

[2]) Guertler, W.: Metallographie Bd. 1, S. 452. Berlin: Gebr. Borntraeger 1912.

[3]) Behrens, H.: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. S. 93. Hamburg u. Leipzig 1894.

[4]) Charpy, G.: Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc. Bull. Soc. d'Encour. Bd. 1, S. 180. 1896, und Comptes Rendus Bd. 122, S. 670. 1896.

[5]) Charpy, G.: Recherches expérimentelles sur les alliages métalliques. Bull. Soc. d'Encour. Bd. 2, S. 384, 412. 1897.

[6]) Heycock, C. T. u. F. H. Neville: The freezing points of alloys containing zinc and another metal. J. Am. Chem. Soc. Bd. 71, S. 383, 419. 1897.

[7]) Roberts-Austen, W. C.: Fourth report of the Alloys Research Committee. Proc. Inst. Mech. Eng. 1897, S. 31.

[8]) Shepherd, E. S.: The constitution of the copper-zinc alloys. J. Phys. Chem. Bd. 8, S. 421. 1904.

[9]) Sackur, O.: Zur Kenntnis der Kupfer-Zinklegierungen. Ber. d. dt. Chem. Ges. Bd. 38, S. 2186, 1905, und Monographie gleichen Titels. Berlin: Julius Springer 1905.

[10]) Guillet, L.: Étude générale des laitons spéciaux. Rev. Mét. Bd. 3, S. 243. 1906.

[11]) Tafel, V. E.: Studie über die Konstitution der Zink-Kupfer-Nickellegierungen sowie der binären Systeme Kupfer-Nickel, Zink-Kupfer, Zink-Nickel. Metallurgie Bd. 5, S. 349, 375. 1908.

[12]) Arnemann, P. T.: Die metallographische Untersuchung von Zink und zinkreichen Legierungen des Zinks mit den im Rohzink häufiger enthaltenen Metallen. Metallurgie Bd. 7, S. 201. 1910.

[13]) Carpenter, H. C. H. u. C. A. Edwards: A new critical point in copper-zinc alloys. J. Inst. Metals, Bd. 5, S. 127. 1911, und Z. Metallkunde Bd. 1, S. 156. 1911.

[14]) Carpenter, H. C. H.: Further experiments on the critical point at 470° C in copper-zinc alloys. J. Inst. Metals Bd. 7, S. 70. 1912, und Z. Metallkunde Bd. 2, S. 129. 1912.

[15]) Carpenter, H. C. H.: The structural resolution of the pure copper-zinc β-constituent into $\alpha + \gamma$. J. Inst. Metals Bd. 8, S. 51. 1912.

[16]) Carpenter, H. C. H.: The effect of other metals on the structure of the β-constituent in copper-zinc alloys. J. Inst. Metals Bd. 8, S. 59 1912.

[17]) Parravano, N.: Die binären Kupfer-Zinklegierungen und die ternären Kupfer-Zink-Bleilegierungen. Gazz. chim. ital. Bd. 44 (2), S. 478. 1914.

[18]) Broniewski, W.: Sur la structure des alliages cuivre-zinc et cuivre-étain. Rev. Mét. Bd. 12, S. 961. 1915.

[19]) Mathewson, C. H. u. P. Davidson: Metallography of brass: Development and reabsorption of the beta constituent in alloys which are normally of the alpha type. J. Am. Inst. Metals Bd. 11, Nr. 1, S. 12. 1917.

[20]) Haughton, J. L. u. K. E. Bingham: The constitution of alloys of aluminium, copper, zinc, containing high percentage of zinc. Proc. Roy. Soc. (A) Bd. 99, S. 47. 1921. Rosenhain, W., J. L. Haughton u. K. E. Bingham: Zinc alloys with aluminium and copper. J. Inst. Metals Bd. 23, S. 261. 1920.

[21]) Imai, H.: On the equilibrium of the copper-zinc system. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 11, Nr. 5, S. 313. 1922.

[22]) Matsuda, T.: On the transformation in bronze, aluminium bronze and brass. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 11, Nr. 4, S. 223. 1922.

[23]) Jitsuka, D.: Revision of the equilibrium diagram of the copper-zinc system. Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Serie A Bd. 8, Nr. 3, S. 179. 1925.

[24]) Genders, R. u. G. L. Bailey: The alpha phase boundary of the copper-zinc system. J. Inst. Metals Bd. 33, S. 213. 1925.

Digitized by Google

[25]) Homerberg, V. O. u. R. S. Williams: Relation of heat treatment to microstructure of 60 : 40 brass. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 1924, Nr. 1305 N.

[26]) Stead, J. E. u. H. G. A. Stedman: Muntz-Metal: The correlation of composition, structure, heat-treatment, mechanical properties a. s. o. J. Inst. Metals Bd. 11, S. 119. 1914.

[27]) Ellis, O. W.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 1924, Nr. 1340 N (Diskussion).

[28]) Ellis, O. W. u. M. A. Haughton: J. Inst. Metals Bd. 33, S. 223. 1925.

[29]) Gayler, Marie L. V.: On the constitution of copper-zinc alloys containing 45—65 per cent. of copper. J. Inst. Metals Bd. 34, S. 235. 1925.

[30]) Gayler, Marie L. V.: J. Inst. Metals Bd. 33, S. 222. 1925.

[31]) Czochralski, J.: Moderne Metallkunde, S. 29. Berlin: Julius Springer 1924.

[32]) Haughton, J. L. u. W. T. Griffiths: The β-transformation in copper-zinc alloys. J. Inst. Metals Bd. 34, S. 245. 1925.

[33]) Saldau, P. u. J. Schmidt: J. Inst. Metals Bd. 34, S. 258. 1925.

[34]) Slavinsky, M. N.: J. de Russ. Met. Ges. Bd. 1, S. 778. 1914.

[35]) Ellis, O. W. u. D. A. Schemnitz: Experiments on the heat treatment of alpha-beta brass. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Bd. 71, S. 794. 1925.

[36]) Williams, R. S. u. V. O. Homerberg: Relation of heat treatment to microstructure of 60 : 40 brass. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 1924, Nr. 1305 N.

[37]) Carpenter, H. C. H.: J. Inst. Met. Bd. 7, S. 102. 1912.

[38]) Homerberg, V. O. u. D. N. Shaw: Relation of heat treatment, mechanical properties, and microstructure of 60 : 40 brass. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 1924, Nr. 1334 N.

[39]) Jareš, V.: Über das ternäre System Aluminium-Kupfer-Zink mit besonderer Berücksichtigung der Zinkecke. Z. Metallkunde Bd. 10, S. 1. 1919.

[40]) Le Chatelier, H.: Résistance électrique des métaux. Comptes Rendus Bd. 3, S. 414, 454. 1890.

[41]) Mönkemeyer, K.: Über Zink-Antimonlegierungen. Z. anorg. Chem. Bd. 43, S. 182. 1915.

[42]) Benedicks, C.: Polymorphie und elektrischer Widerstand des Zinks. Metallurgie Bd. 7, S. 531. 1910.

[43]) Werner, M.: Über die Eigenschaftsänderungen bei den polymorphen Umwandlungen des Thalliums, Zinns, Zinks und Nickels. Z. anorg. Chem. Bd. 83, S. 275. 1913.

[44]) Latschchenko, P. N.: J. d. russ. phys. chem. Ges. Bd. 45, S. 552. 1913. (s. bei 49.)

[45]) Petrenko, N.: Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Bd. 46, S. 176. 1914. (s. bei 49.)

[46]) Cohen, E. u. W. D. Heldermann: Physikalisch-chemische Studien am Zink. Z. phys. Chem. Bd. 87, S. 426. 1914, und Bd. 89, S. 742. 1915.

[47]) Benedicks, C. u. R. Arpi: Über die angebliche Allotropie des Zinks. Z. anorg. Chem. Bd. 88, S. 237. 1914.

[48]) Jänecke, E.: Die Umwandlungen der Metalle Zinn, Zink, Wismut, Kadmium, Kupfer, Silber, Blei und Antimon, bestimmt mit dem neuen elektrisch heizbaren Druckapparat. Z. phys. Chem. Bd. 90. S. 257, 313. 1915.

[49]) Bingham, K. E.: The allotropy of zinc. J. Inst. Metals Bd. 24, S. 333. 1920.

[50]) Masing, G.: Die Metastabilität der forcierten Metalle und die Allotropie. Z. Metallkunde Bd. 10. S. 65. 1919.

[51]) Masing, G.: Studium über Rekristallisation von kalt gereckten Metallen. Rekristallisation des Zinns und des Zinks. Z. Metallkunde Bd. 12, S. 457. 1920, und Bd. 13, S. 425. 1921.

[52]) Losana, L.: Über die Allotropie von Zink. Gazz. chim. ital. Bd. 53, S. 539. 1923.

[53]) Saldau, P.: Equilibrium in the system gold-zinc. J. Inst. Met. Bd. 30, S. 351, 387. 1923. und Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 141, S. 325. 1925.

[54]) Stockdale, D.: The allotropy of Zinc. J. chem. soc. Bd. 127, S. 2951. 1925.

[55]) Pierce, W. M., E. A. Anderson u. P. van Dyk: An investigation of the alleged allotropy of zinc by x-ray analysis and a redetermination of the zinc lattice. J. Franklin Inst. Bd. 200, S. 349. 1925.

[56]) Jenkins, C. H. M.: The constitution and the physical properties of the alloys of cadmium and zinc. J. Inst. Met. Bd. 36, S. 63. 1926.

[57]) Schützenberger: Sur une modification allotropique du cuivre. Comptes rendus Bd. 86. S. 1265, 1397. 1878.

[58]) Benedicks, C.: Über das Acetatkupfer (das sog. allotrope Kupfer). Metallurgie Bd. 4. S. 5, 33. 1907.

Digitized by Google

[59]) Briggs, T. R.: The electrochemical production of colloidal copper. J. phys. chem. Bd. 17, S. 299. 1913.

[60]) Cohen, E. u. W. D. Heldermann: Physikalisch-chemische Studien am Kupfer. Z. phys. Chem. Bd. 87, S. 419. 1914, und Bd. 89, S. 638. 1915.

[61]) Vosmaer, A.: Metastability of copper. Chem. Met. Eng. Bd. 13, S. 535. 1915.

[62]) Burgess, G. K. u. J. N. Kellberg: On a supposed allotropy of copper. J. Wash. Acad. Science Bd. 10 S. 657. 1915.

[63]) J. Inst. Met. Bd. 5, S. 158/193. 1911. (Diskussion zu 13.)

[64]) J. Inst. Met. Bd. 7, S. 95. 1912. (Diskussion zu 14.)

[65]) Dunn, R. J. u. O. F. Hudson: Vanadium in brass: The effect of vanadium on the constitution of brass containing 50—60 per cent of copper. J. Inst. Metals Bd. 11, S. 151. 1914.

[66]) Hudson, O. F.: The critical point at 460° C in zinc-copper alloys. J. Inst. Metals Bd. 12, S. 89. 1914.

[67]) J. Inst. Met. Bd. 8, S. 52. 1912.

[68]) Oknow, M.: Volumenänderung von Legierungen durch Abschrecken. J. d. russ. met. Ges. Bd. 6, S. 442. 1915.

[69]) Hudson, O. F. u. R. M. Jones: The constitution of brasses containing small percentages of tin. J. Inst. Metals Bd. 14, S. 98. 1915.

[70]) Merica, P. D. u. L. W. Schad: Thermal expansion of alpha and beta brass between 0° and 600° C. Bulletin Bureau of Standards Bd. 14, S. 571. 1919.

[71]) Braesco, P.: Étude des points de transformation. Ann. de Phys. Bd. 14, S. 6. 1920.

[72]) Weiss, H.: Les constituantes formés par pénétration réciproque du zinc et du cuivre à une température où des métaux et tous leurs alliages sont a l'état solide. Compt. rend. Bd. 171 (II), S. 108. 1920.

[73]) Doerinckel, F. u. M. Werner: Spezifische Wärme technischer Cu-Zn-Legierungen bei höheren Temperaturen. Z. anorg. Chem. Bd. 115, S. 1. 1921.

[74]) Honda, K.: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 2, S. 59. 1913, und Bd. 5, S. 285. 1915.

[75]) Honda, K.: On the nature of the A_2-transformation in iron. J. Iron Steel Inst. Bd. 91, S. 199. 1915.

[76]) Benedicks, C.: Experiments on allotropy of iron: Behaviour of ferro-magnetic mixtures; dilatation of pure iron. J. Iron Steel Inst. Bd. 89, S. 407, 419. 1914.

[77]) Honda, K. u. Y. Ogura: Über die Beziehung zwischen den Änderungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes im Eisen, Stahl und Nickel bei hohen Temperaturen. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 3, S. 113. 1914.

[78]) Honda, K. u. T. Simidu: On the thermal and electrical conductivities of carbon steel at high temperatures. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 6, S. 219. 1917.

[79]) Honda, K. u. J. Okubo: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 7, S. 141. 1918.

[80]) Masing, G.: Zur Konstitution des Messings. Wiss. Veröff. Siemens-Konz. Bd. 3, S. 240. 1923, und Z. Metallkunde Bd. 16, S. 96. 1924.

[81]) Masing, G.: Über die Bildung von Legierungen durch Druck und über die Reaktionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande. Z. anorg. Chem. Bd. 62, S. 301. 1919.

[82]) Owen, E. A. u. G. D. Preston: X-ray analysis of zinc-copper alloys. Proc. Phys. Soc. London Bd. 36 (1), S. 49. 1923.

[83]) Heike, W. u. K. Ledebur: Das $(\alpha + \gamma)$-Eutektoid des Messings. Z. Metallkunde Bd. 16, S. 380. 1924.

[84]) J. Inst. Met. Bd. 8, S. 74—85. 1912. (Diskussion zu 16.)

[85]) Hoyt, S. L.: On the copper-rich kalchoids (copper-tin-zinc alloys). J. Inst. Met. Bd. 10, S. 235. 1913.

[86]) Hoyt, S. L. u. P. H. Brinton: Notes on copper-rich kalchoids. J. Inst. Met. Bd. 14, S. 178. 1915.

[87]) Tammann, G. u. M. Hansen: Über das ternäre System Kupfer-Zinn-Zink. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 138, S. 137. 1924.

[88]) Andrew, J. H. u. R. Hay: The copper-zinc system. J. Roy. Tech. Coll. (Glasgow) Bd. 1, S. 48. 1924, und Colloidal separations in alloys. J. Inst. Met. Bd. 34, S. 185. 1925.

[89]) Westgren, A. u. G. Phragmén: X-ray analysis of copper-zinc, silver-zinc, and gold-zinc alloys. Phil. Mag. Bd. 50, S. 311. 1925. Referat Z. Metallkunde Bd. 18, S. 59. 1926.

Digitized by Google

[90]) Isihara, T.: On the equilibrium diagram of the aluminium-zinc system. J. Inst. Met. Bd. 33, S. 73. 1925.

[91]) Isihara, T.: On the equilibrium diagram of the copper-tin system. J. Inst. Met. Bd. 31, S. 315. 1924, und Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 13, Nr. 1, S. 75. 1924.

[92]) Stockdale, D.: The alpha-phase boundary in the copper-tin system. J. Inst. Met. Bd. 34, S. 111. 1925.

[93]) Hoyt, S. L.: The constitution of tin-bronzes. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Bd. 60, S. 198. 1919.

[94]) Bauer, O. u. O. Vollenbruck: Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinnlegierungen. Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 40, S. 181. 1922, und Z. Metallkunde Bd. 15, S. 119. 1923.

[95]) Chevenard, P.: Thermal anomalies of certain solid solutions. J. Inst. Met. Bd. 36, S. 39. 1926.

[96]) Geiss, W. u. J. A. M. van Liempt: Leitfähigkeitsänderungen bei Kaltbearbeitung und ihre mögliche Deutung. Z. Metallkunde Bd. 18, S. 216. 1926.

[97]) Rosenhain, W.: J. Inst. Met. Bd. 34, S. 254. 1925.

[98]) Bengough, G. D. u. O. F. Hudson: The heat-treatment of brass. Experiments on 70 : 30 alloy. J. Inst. Met. Bd. 4, S. 92. 1910.

[99]) Bengough, G. D.: A study of properties of alloys at high temperatures. J. Inst. Met. Bd. 7, S. 123. 1912.

[100]) Doerinckel, F. u. J. Trockels: Die Staucharbeit bei Messing verschiedener Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Z. Metallkunde Bd. 12, S. 340. 1920, und Bd. 13, S. 305. 1921.

[101]) Edwards, C. A. u. A. M. Herbert: Plastic deformation of some copper alloys at elevated temperatures. J. Inst. Met. Bd. 25, S. 175. 1921.

[102]) Bunting, D.: The brittle ranges in brass as shown by the Jzod impact test. J. Inst. Met. Bd. 31, S. 47. 1924.

[103]) Hanser, K.: Untersuchungen über die Warmverarbeitbarkeit des Messings. Z. Metallkunde Bd. 18. S. 247. 1926.

[104]) Vogel, R.: Über Gold-Zinklegierungen. Z. anorg. Chem. Bd. 48, S. 319. 1906.

[105]) Guertler, W.: Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. I. und II. Z. anorg. Chem. Bd. 51, S. 397. 1906, und Bd. 54, S. 58. 1907.

[106]) Matthiesen u. Vogt: Über die elektrische Leitfähigkeit der Metalle. Pogg. Ann. Phys. Bd. 122, S. 19. 1864.

[107]) Riche, A.: Recherches sur les alliages. Ann. Chim. Phys. Bd. 30, S. 351. 1873.

[108]) Laurie, A. P.: The constitution of the copper-zinc and the copper-tin alloys. J. Chem. Soc. Bd. 53, S. 104. 1888.

[109]) Haas, R.: Der spezifische Leitungswiderstand und der Temperaturkoeffizient der Kupfer-Zinklegierungen. ETZ Bd. 16, S. 272. 1895.

[110]) Le Chatelier, H.: Sur les combinaisons définiés des alliages métalliques. Compt. rend. Bd. 120, S. 835. 1895.

[111]) Liebenow, C.: Über den elektrischen Widerstand der Metalle. Z. Elektrochem. Bd. 4, S. 217. 1897.

[112]) Herschkowitsch: Beitrag zur Kenntnis der Metallegierungen. Z. phys. Chem. Bd. 27, S. 383. 1898.

[113]) Galt: Heat of combination of metals. Rep. Brit. Assoc. 1899, S. 246.

[114]) Weber, R. H.: Über die Anwendung der Dämpfung durch Induktionsströme zur Bestimmung der Leitfähigkeiten von Legierungen. Ann. Phys. Bd. 68, S. 705. 1899.

[115]) Baker, T. J.: Die Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink. Z. phys. Chem. Bd. 38. S. 630. 1901.

[116]) Maey, E.: Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen. Z. phys. Chem. Bd. 38, S. 292. 1901.

[117]) Puschin, N.: Das Potential und die Natur der Metallegierungen. Z. anorg. Chem. Bd. 56, S. 1. 1907.

[118]) Turner, T. u. M. T. Murray: The copper-zinc alloys. A study of volume changes. J. Inst. Met. Bd. 2, S. 98. 1909.

[119]) Norsa, L.: Sur les propriétés électriques des alliages Cu-Zn. Compt. rend. Bd. 155, S. 348. 1912.

[120]) Puschin, N. u. W. Rjaschsky: Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Zinklegierungen. Z. anorg. Chem. Bd. 82, S. 50. 1913.

Digitized by Google

[121]) Tammann, G.: Über die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Z. anorg. Chem. Bd. 107, S. 1. 1919, und Leipzig: L. Voss 1919.

[122]) Nernst, W.: Über das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen. Z. phys. Chem. Bd. 22, S. 539. 1897.

[123]) Reinders, W.: Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält. Z. phys. Chem. Bd. 42, S. 225. 1903.

[124]) Bijl, H. C.: Die Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten. Z. phys. Chem. Bd. 41, S. 641. 1902.

[125]) Puschin, N. u. N. Paschsky: Die Natur der Blei-Palladiumlegierungen. Z. anorg. Chem. Bd. 62, S. 360. 1909.

[126]) Ruer, R.: Über die Legierungen des Palladiums mit Blei. Z. anorg. Chem. Bd. 52, S. 345. 1907.

[127]) Sauerwald, F.: Über die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften von Kupfer-Zinklegierungen, die im Schmelzprozeß und auf elektrolytischem Wege erhalten werden. Z. anorg. Chem. Bd. 111, S. 243. 1920.

[128]) Smirnow, W. J. u. N. S. Kurnakow: Leitfähigkeit und Härte des Systems Magnesium-Silber. Z. anorg. Chem. Bd. 72, S. 31. 1911.

[129]) Žemečužny, S. F.: Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber. Z. anorg. Chem. Bd. 49, S. 400. 1906.

[130]) van Arkel, A. E.: Jets over den bouw van kristallen. Polytechnisch Weekblad 1926, Nr. 18—25.

[131]) Hume-Rothery, W.: Researches on the nature, properties, and conditions of formation of intermetallic compounds, with special reference to certain compounds of tin. J. Inst. Met. Bd. 35, S. 295. 1926.

[132]) Westgren, A. u. G. Phragmén: Zum Aufbau der Legierungen. Zsigmondy Festschrift. Erg.-Bd. d. Kolloid-Z. Bd. 36, S. 86. 1925.

[133]) Westgren, A. u. G. Phragmén: Zur Chemie der metallischen Systeme. Z. Metallkunde Bd. 18, S. 279. 1926.

[134]) Bornemann, K. u. K. Wagenmann: Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustande. Ferrum Bd. 11, S. 334. 1913/14.

[135]) Bornemann, K. u. F. Sauerwald: Dichtemessungen von Metallen und Legierungen bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung des flüssigen Zustandes. II. Messungen nach dem Auftriebverfahren. Die Systeme Cu-Sb, Cu-Zn und Cu-Al. Z. Metallkunde Bd. 14, S. 254. 1922.

[136]) Weber, R. H. u. K. Greulich: Die Magnetisierbarkeit der Kupfer-Zinklegierungen. Ann. Phys. Bd. 62, S. 666. 1920.

[137]) Endô, H.: On the relation between the equilibrium diagram and the magnetic susceptibility in binary alloys. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Bd. 14, S. 479. 1925.

[138]) Hanson, D. u. M. L. V. Gayler: On the constitution of alloys of aluminium, copper, and zinc. J. Inst. Met. Bd. 34, S. 125. 1925.

[139]) Nishikawa, S. u. G. Asahara: Some studies of metals by means of x-rays. Phys. Rev. Bd. 15, S. 38. 1920.

[140]) Andrews, Mary R.: X-ray analysis of three series of alloys. Phys. Rev. Bd. 18, S. 245. 1921.

[141]) Bain, E. C.: The nature of solid solutions. Chem. and Met. Eng. Bd. 28, S. 21. 1923.

[142]) Westgren, A. u. G. Phragmén: On the structure of solid solutions. Nature Bd. 113, S. 123. 1924.

[143]) Westgren, A. u. G. Phragmén: Structure analogies of alloys. Arkiv. Mat. Astron. Fysik Bd. 19b, S. 5. 1926.

[144]) Rosenhain, W.: The inner structure of alloys. J. Inst. Metals Bd. 30, S. 3. 1923.

[145]) Hull, A. W.: X-ray crystal analysis of thirteen common metals. Phys. Rev. Bd. 17, S. 571. 1921.

[146]) Guillet, L. u. M. Ballay: Tension de vapeur de quelques alliages Cu-Zn a l'état solide. Compt. rend. Bd. 175, S. 1057. 1922.

[147]) Rosenhain, W.: Die metallurgischen und chemischen Einrichtungen des National-Physikalischen Laboratoriums in London. Metallurgie Bd. 5, S. 319. 1908.

[148]) Freemann, J. R., P. F. Brandt u. F. Sillers: Pure zinc at normal and elevated temperatures. Sci. Papers Bureau of Standards Nr. 522, 1926.

[149]) Mailänder, R.: Die Warmsprödigkeit von Messing. Z. Metallkunde Bd. 19, S. 44. 1927.

[150]) Bauer, O. u. O. Vollenbruck: Härtebestimmungen und Spannungsmessungen an Zink-Kupferlegierungen. Z. Metallkunde Bd. 19, S. 86. 1927.

Digitized by Google

[151]) Jokibe, K.: On the copper-zinc alloys which expand on solidification. J. Inst. Met. Bd. 31, S. 225. 1924.

[152]) Bauer, O. u. H. Arndt: Seigerungserscheinungen. Mitt. Materialpr.-Amt Bd. 39, S. 79. 1921; Z. Metallkunde Bd. 13, S. 497, 559. 1921.

[153]) Masing, G. u. C. Haase: Über die Ursachen der umgekehrten Blockseigerung. Z. Metallkunde Bd. 17, S. 251. 1925.

[154]) Crepaz, E.: Über die Konstitution der binären Kupfer-Zinklegierungen. Ann. d. R. Scuola d'Ing. (Padova) Bd. 2, S. 49. 1926.

[155]) Tammann, G. u. O. Heusler: Über Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen. Z. anorg. Chem. Bd. 158, S. 349. 1926.

[156]) Hidnert, P.: Thermal expansion of copper and some of its important industrial alloys. Sci. Papers Bureau of Standards, Bd. 17, S. 91. 1922.

Digitized by Google

Namenverzeichnis.

Anderson, E. A., s. W. M. Pierce.
Andrew, J. H., und Hay 55.
Andrews, Mary R. 80ff.
van Arkel, A. E. 77.
Arndt, H., s. O. Bauer.
Arnemann, P. T. 6, 34.
Arpi, R., s. C. Benedicks.
Asahara, G., s. Nishikawa.

Baker, T. J. 67.
Bailey, G. L., s. R. Genders.
Bain, E. C. 80ff.
Ballay, M., s. L. Guillet.
Bauer, O., und H. Arndt 136.
Bauer, O., und O. Vollenbruck 63, 72.
Behrens, H. 1, 67.
Benedicks, C. 142.
Benedicks, C., und R. Arpi 142.
Bengough, G. D. 144.
Bengough, G. D., und O. F. Hudson 144.
Bijl, H. C. 70.
Bingham, K. E. 142.
Bingham, K. E., s. J. L. Haughton.
Bingham, K. E., s. W. Rosenhain.
Bornemann, K. 1, **7**, 69.
Bornemann, K., und F. Sauerwald 78.
Bornemann, K., und K. Wagenmann 78.
Braesco, P. 48.
Brandt, P. J., s. J. R. Freemann.
Briggs, T. R. 143.
Brinton, P. H., s. S. L. Hoyt.
Broniewski, W. **9**, 46, 69.
Bunting, D. 144.
Burgess, G. K., und J. N. Kellberg 35.

Carpenter, H. C. H. 8, 39ff., 66.
Carpenter, H. C. H., und C. A. Edwards **7**, 38.
Charpy, G. **2**, 67.
Le Chatelier, H., s. unter L.
Chevenard, P. 61.
Cohen, E., und W. D. Heldermann 142.
Crampton, — 10.
Crepaz, E. 36.
Czochralski, J. 19, 25.

Davidson, P., s. C. H. Mathewson.
Desch, C. H. 39.
Doerinckel, F., und J. Trockels 65.
Doerinckel, F., und M. Werner 48, 66.
Dunn, R. J., und O. F. Hudson 44.
van Dyk, P., s. W. M. Pierce.

Edwards, C. A., s. H. C. H. Carpenter.
Edwards, C. A., und A. M. Herbert 144.
Ellis, O. W. 15, 19.
Ellis, O. W., und M. A. Haughton **15**, 19, 66.
Ellis, O. W., und D. A. Schemnitz 20, 22.
Endô, H. 79.

Freemann, J. R., P. F. Brandt und F. Sillers 35.

Galt, — 67.
Gayler, Marie L. V. **15**, 16, 19, 23, 24, 25, 27, 28, 57, 101, 105, 113.
Gayler, Marie L. V., s. D. Hanson.
Geiss, W., und J. A. M. van Liempt 62.
Genders, R., und G. L. Bailey **13**, 16, 18, 19, 23, 93.
von Göler, Frh., und G. Sachs 61, 81.
Guertler, W. 1, **7**, 68, 69, 72.
Guillet, L. **5**, 25, 28.
Guillet, L., und M. Ballay 85.
Griffiths, W. T., s. J. L. Haughton.
Greulich, K., s. R. H. Weber.

Haas, R. 67, 74.
Haase, C., s. G. Masing.
Hansen, M., s. G. Tammann.
Hanser, K. 144.
Hanson, D., und M. L. V. Gayler 79.
Hatch, — 47.
Haughton, J. L., und K. E. Bingham **11**, 34, 35.
Haughton, J. L., und W. T. Griffiths 19, **24**, 25, 27, 28, 57, 77, 105.
Haughton, J. L., s. W. Rosenhain.
Haughton, M. A. s. O. W. Ellis.
Hay, R., s. J. H. Andrew.
Heike, W., und K. Ledebur **54**.
Heldermann, W. D., s. E. Cohen.
Herbert, A. M., s. C. A. Edwards.
Herschkowitsch, — 67, 71.
Heusler, O. 55.
Heusler, O., s. G. Tammann.
Heycock, C. F., und F. H. Neville **3**, 33, 34, 35.
Hidnert, P. 66.
Homerberg, V. O., und D. N. Shaw 21.
Homerberg, V. O., s. R. S. Williams.
Honda, K. 52.
Honda, K., und Y. Ogura 52.
Honda, K., und J. Okubo 143.
Honda, K., und T. Simidu 143.
Hoyt, S. L. 54, 63.
Hoyt, S. L., und P. H. Brinton 55.
Hudson, O. F. 44.
Hudson, O. F., und R. M. Jones 47, 54.
Hudson, O. F., s. G. D. Bengough.
Hudson, O. F., s. R. J. Dunn.
Hull, A. W. 83.
Hume-Rothery, W. 77.

Imai, H. **11**, 12, 16, 18, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 53, 64, 66, 76, 78, 101.
Isihara, T. 63.

Jänecke, E. 142.
Jareš, V. 34, 79.

Digitized by Google

Jenkins, C. H. M. 142.
Jitsuka, D. **12**, 16, 18, 19, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 56, 85, 101, 105, 113, 116, 117, 119, 122, 127, 131, 132.
Jokibe, K. 134.
Jones, R. M., s. O. F. Hudson.

Kellberg, J. N., s. G. K. Burgess.
Kremann, R. 71.
Kurnakow, N. S., s. W. J. Smirnow.

Latschchenko, P. N. 142.
Laurie, A. P. 2, 67, 71.
Le Chatelier, H. 2, 67, 72.
Ledebur, K. s. W. Heike.
Liebenow, C. 67, 68.
van Liempt, J. A. M., s. W. Geiss.
Losana, L. 142.

Maey, E. 67.
Mailänder, R. 149.
Masing, G. 41, 54.
Masing, G., und C. Haase 136.
Mathewson, C. H., und P. Davidson **10**, 16, 19, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 92, 101, 105.
Matsuda, T. 12, 19, 25, 27, 28, 49, 63, 66, 76, 78, 122.
Matthiessen, —, und —. Vogt 67, 74.
Merica, P. D., und L. W. Schad 47, 66.
Mönkemeyer, K. 142.
Murray, M. T., s. T. Turner.

Nernst, W. 70.
Neville, F. H., s. C. F. Heycock.
Nishikawa, S., und G. Asahara 80.
Norsa, L. 67, 75, 76, 77.

Oberhoffer, P. 53.
Ogura, Y., s. K. Honda.
Oknow, M. 46.
Okubo, J., s. K. Honda.
Owen, E. A., und G. D. Preston 54, 80ff.

Parravano, N. **9**, 16, 18, 19, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 46.
Paschsky, N., s. N. Puschin.
Petrenko, G. J. 57.
Phragmén, G., s. A. Westgren.
Pierce, W. M., E. A. Anderson und P. van Dyk 35.
Pilling, N. B. 10.
Preston, G. D., s. E. A. Owen.
Puschin, N. 67,71.
Puschin, N., und N. Paschsky 70.
Puschin, N., und W. Rjaschsky 67, 75, 78, 80.

Reinders, W. 70.
Riche, A. 67.
Rjaschsky, W., s. N. Puschin.
Roberts-Austen, W. C. **3**, 8, 16, 18, 25, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 37, 66.
Rosenhain, W. 63, 82, 86.
Rosenhain, W., J. L. Haughton und K. E. Bingham 141.
Ruer, R. 71.

Sachs, G., s. Frh. von Göler.
Sackur, O. **5**, 18, 25, 29, 30, 33, 34, 35, 67.
Saldau, P. 65.
Saldau, P., und J. Schmidt 19, **20**, 23, 24, 25, 27, 28, 57, 77, 105.
Sauerwald, F. 70, 71.
Sauerwald, F., s. K. Bornemann.
Schad, L. W., s. P. D. Merica.
Schemnitz, D. A., s. O. W. Ellis.
Schmidt, J., s. P. Saldau.
Schulze, A. 74.
Schützenberger, — 142.
Shaw, D. N., s. V. O. Homerberg.
Shepherd, E. S. **4**, 16, 18, 19, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 67, 101, 113, 131.
Sillers, F., s. J. R. Freemann.
Simidu, T., s. K. Honda.
Slavinsky, M. N. 46.
Smirnow, W. J., und N. S. Kurnakow 73.
Stead, J. E., und H. G. A. Stedman 14, 94.
Stedman, H. G. A., s. J. E. Stead.
Stockdale, D. 63, 142.

Tafel, V. E. **6**, 16, 18, 25, 26, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 69.
Tammann, G. 70.
Tammann, G., und M. Hansen 55.
Tammann, G., und O. Heusler 61.
Trockels, J., s. F. Doerinckel.
Turner, T., und M. T. Murray 67, 134.

Vogel, R. 65.
Vogt, —, s. —. Matthiessen.
Vollenbruck, O., s. O. Bauer.
Vosmaer, A. 143.

Wagenmann, K., s. K. Bornemann.
Weber, R. H. 67, 74.
Weber, R. H., und K. Greulich 79.
Weiss, H. 48.
Werner, M. 142.
Werner, M., s. F. Doerinckel.
Westgren, A., und G. Phragmén 58, 68, 77, 78, 80ff., 130.
Williams, R. S., und V. O. Homerberg 13, 21.

Yamada, M. 53.

Žemčužny, S. F. 73.

Digitized by Google

Sachverzeichnis.

Die mit * bezeichneten Seitenzahlen beziehen sich auf eigene Untersuchungen.

Abkühlungskurven 85*, 116*, 118*.
Analyse 86*.
Ätzmittel 86*.
A_2-Umwandlung des Eisens 52.
Ausdehnung 50.

Dystektikale, $\delta \rightleftarrows \gamma + \varepsilon$ 32, 127*, 131*.
Dystektikale, $\beta \rightleftarrows \beta' + \alpha$ 24, 105*.

Elektrische Leitfähigkeit 74, 75.
Elektrischer Widerstand 25, 50, 51, 52, 64, 76, 88*, 126*.
Entmischungskurve (s. Grenzkurve).
Erstarrung der α-Mischkristalle 17.
Erstarrung der β-Mischkristalle 25.
Erstarrung der γ-Mischkristalle 29, 118*, 123*.
Erstarrung der δ-Mischkristalle 31, 124*.
Erstarrung der ε-Mischkristalle 34, 124*.
Erstarrung der η-Mischkristalle 35, 124*.
Erstarrung der Schmelzen mit 36—45% Kupfer 117f.*
Erstarrung und Umwandlung der Legierungen mit 33—0% Kupfer 122ff.*
Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Aluminium-Zinklegierungen 63.
Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Gold-Zinklegierungen 65.
Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen (s. auch Umwandlungsschaubild).
Geschichtlicher Überblick 1ff.
Von O. Bauer und M. Hansen 137*.
Von H. C. H. Carpenter und C. A. Edwards 8.
Von G. Charpy 2.
Von E. Crepaz 36.
Von O. W. Ellis und M. A. Haughton 15.
Von J. L. Haughton und K. E. Bingham 11.
Von C. T. Heycock und F. H. Neville 3.
Von H. Imai 11.
Von D. Jitsuka 12.
Von N. Parravano 9.
Von O. Sackur 5.
Von E. S. Shepherd 4.
Von V. Tafel 6.

Gießen 85*.
Grenzkurve α ($\alpha + \beta$) : 10, 14, 16, **18**, 88*ff.
Grenzkurve β ($\alpha + \beta$) : 10, 15, **19**, 36, 90ff.*, 101*.
Grenzkurve β ($\beta + \gamma$) : **26**, 36, 105ff.*, 113*.
Grenzkurve γ ($\beta + \gamma$) : **28**, 119ff.*
Grenzkurve γ ($\gamma + \delta$) : 31, 128*.
Grenzkurve γ ($\gamma + \varepsilon$) : 33, 128*.
Grenzkurve δ ($\gamma + \delta$) : 31, 128*.
Grenzkurve δ ($\delta + \varepsilon$) : 31, 125*.
Grenzkurve ε ($\gamma + \varepsilon$) : 33, 128*.
Grenzkurve ε ($\delta + \varepsilon$) : 31, 128*.
Grenzkurve ε ($\varepsilon + \eta$) : 34, 125*.
Grenzkurve η ($\varepsilon + \eta$) : 11, 34.

Inhaltsverzeichnis III.

Kombinationsschaubild von O. Bauer und M. Hansen 35.
Kombinationsschaubild von K. Bornemann 7.
Kombinationsschaubild von W. Broniewski 9.
Kombinationsschaubild von W. Guertler 7.

Leitfähigkeit (s. elektrische Leitfähigkeit).
Leitfähigkeits-Konzentrationskurve 72.
Literatur 141.
Löslichkeitskurve (s. Grenzkurve).

Metatektikale $\beta + \gamma \rightleftarrows \beta'$ 27, 105*.

Namenverzeichnis 147.

Peritektikale (α + Schmelze $\rightleftarrows \beta$) 16.
Peritektikale (β + Schmelze $\rightleftarrows \gamma$) 26, 117ff.*
Peritektikale (γ + Schmelze $\rightleftarrows \delta$) 29, 123ff.*
Peritektikale (δ + Schmelze $\rightleftarrows \varepsilon$) 30, 123ff.*
Peritektikale (ε + Schmelze $\rightleftarrows \eta$) 34, 124ff.*.
Potential (s. Spannung).

Röntgenstruktur 80.
Röntgenstruktur, α-Kristallart 81.
Röntgenstruktur, β-Kristallart 53, 58, 61, 81.
Röntgenstruktur, γ-Kristallart 78, 82.
Röntgenstruktur, ε-Kristallart 83.
Röntgenstruktur, η-Kristallart 83.

Sättigungsgrenze (s. Grenzkurve).
Sättigungskonzentration des α-Mischkristalls bei Raumtemperatur 19, 89*.

Digitized by Google

Sättigungskonzentrationen des β-Mischkristalls bei Raumtemperatur 25, 28, 105*.
Sättigungskonzentrationen des γ-Mischkristalls bei Raumtemperatur 28, 119*, 128*.
Sättigungskonzentrationen des ε-Mischkristalls bei Raumtemperatur 128*, 134*.
Sättigungskonzentration des η-Mischkristalls bei Raumtemperatur 11.
Seigerung (s. umgekehrte Blockseigerung).
Schmelzen 84*.
Schlußergebnis 139*.
Spannung 70ff.
Spannungs-Konzentrationskurve 70.
Spezifische Wärme 48.
Suszeptibilität 79.

Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes 75.
Temperaturkoeffizient der thermo-elektrischen Kraft 76.
Thermische Ausdehnung (s. Ausdehnung).
Thermoelektrische Kraft 76.

Umgekehrte Blockseigerung 134.
Umwandlung im β-Mischkristall 37, 116ff.*
Umwandlung im β-Mischkristall, Änderung der Röntgenstruktur 53, 54, 58, 61.
Umwandlung im β-Mischkristall, Änderung der spezifischen Wärme 48.
Umwandlung im β-Mischkristall, Ausdehnungsanomalie 47, 48, 50.
Umwandlung im β-Mischkristall, doppelte 56, 116*.
Umwandlung im β-Mischkristall, elektrischer Widerstand 50, 52, 57.
Umwandlung im β-Mischkristall, Eutektoid-Theorie 8, 38ff., 45, 54, 55.
Umwandlung im β-Mischkristall, geschichtlicher Überblick 37.
Umwandlung im β-Mischkristall, kritische Zusammenfassung 59.
Umwandlung im β-Mischkristall, Löslichkeitsänderung 46, 49, 57, 105*, 113*.
Umwandlung im β-Mischkristall, Temperaturen der 36, 37, 46, 47, 49, 56, 57, 58, 59, 116*.
Umwandlung im β-Mischkristall, thermische Kurven 37, 56, 62, 116*.
Umwandlung im β-Mischkristall, Volumenänderung 47.
Umwandlung im γ-Mischkristall 63, 118*.
Umwandlung im γ-Mischkristall, Ausdehnungsanomalie 63.
Umwandlung im γ-Mischkristall, elektrischer Widerstand 64.
Umwandlung im γ-Mischkristall, Temperaturen der 12, 64.
Umwandlung, vermutete, im α-Mischkristall 65, 87*.
Umwandlungspunkt des Kupfers 35.
Umwandlungspunkt des Zinks 35.
Umwandlungsschaubild (s. auch Erstarrungsschaubild).
Umwandlungsschaubild von M. L. V. Gayler 15.
Umwandlungsschaubild von J. L. Haughton und W. T. Griffiths 24.
Umwandlungsschaubild von C. H. Mathewson und P. Davidson 10.
Umwandlungsschaubild von P. Saldau und J. Schmidt 20.

Verbindungen des Kupfers mit Zink, vermutete 66.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, geschichtlicher Überblick 66.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, kritische Besprechung 74.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung Cu_2Zn 74.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung CuZn 1, 9, 115*.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung Cu_2Zn_3 77.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung $CuZn_2$ 1, 9, 79.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung Cu_4Zn_9 79, 130*.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung $CuZn_4$ 2.
Verbindungen des Kupfers mit Zink, Zusammensetzung $CuZn_6$ 9, 80.

Wärmebehandlung 85*.
Widerstand (s. elektrischer Widerstand).

Zerfall, vermuteter, des β-Mischkristalls 8, 38, 54.
Zustandsbild, s. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild.

Zusammenfassung 136*.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on or before the date last stamped below

Digitized by Google

372014

Digitized by Google